

Chem 97 m2

V e r s u c h e

zur

Berichtigung und Erweiterung

der

C h e m i e

von

Nikolaus Wolfgang Fischer,

Doctor der Medicin und Philosophie, und Professor
der Chemie an der Universität zu Breslau.

R

E r s t e s H e f t.

B r e s l a u,

bei Wilibald August Holäufner 1816.

Chem. 97 m - 1

<36624012640019

<36624012640019

Bayer. Staatsbibliothek

U e b e r
die chemischen
R e a g e n t i e n

von

Nikolaus Wolfgang Fischer,

Doctor der Medicin und Philosophie, und Profes-
sor der Chemie an der Universität zu Breslau.

Breslau,
bei Wilibald August Holäufner 1810

V e r s u c h e

z u r

Berichtigung und Erweiterung

d e r

C h e m i e

v o n

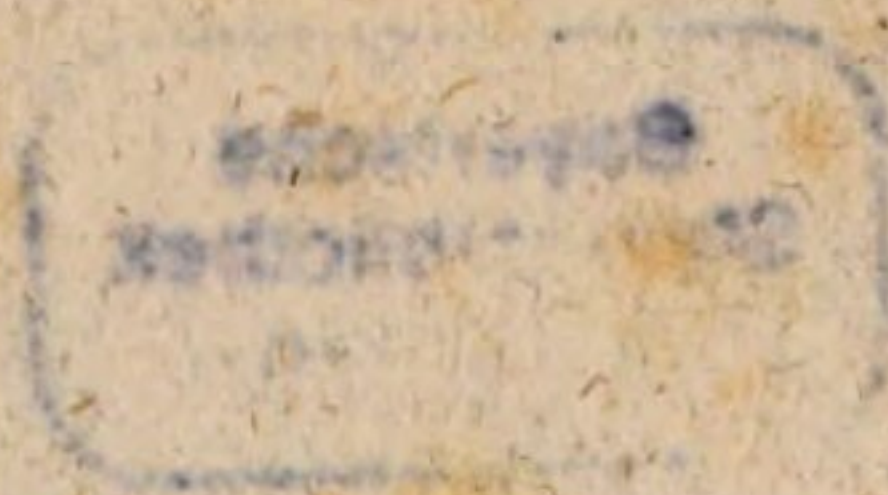
Nikolaus Wolfgang Fischer,

Doctor der Medicin und Philosophie, und Professor der
Chemie an der Universität zu Breslau.

E r s t e s H e f t.

B r e s l a u,

bei Wilibald August Holäuffer 1816.





S e i n e n l i e b e n

F r e u n d e n u n d A m t s g e n o s s e n

E. D. A. B a r t e l s,

H. S t e f f e n s

u n d

C. A. D. U n t e r h o l z n e r.

A l s e i n e n k l e i n e n

B e w e i s s e i n e r H o c h a c h t u n g u n d L i e b e

g e w i d m e t

v o m

V e r f a s s e r.

V O R R E D E.

Von dem, was ich seit dem Jahre 1812 über chemische Gegenstände untersucht und beobachtet habe, ist, aufser der umständlichen Arbeit über die Wirkung des Lichts auf das Hornsilber, nur selten ein Aufsatz in unsern deutschen Zeitschriften für Physik und Chemie erschienen.

Meine Freunde forderten mich seit längerer Zeit auf, eine kleine Sammlung chemischer Untersuchungen herauszugeben, wozu ich mich jedoch erst im vergangenen Herbst entschliessen konnte. Diesemnach erhält das Publicum das erste Heft dieser Sammlung, welches den grössten Theil meiner Untersuchungen über die chemischen Reagentien enthält, die ich in den Jahren 1812 und 1813 angestellt habe, mit Ausnahme der Versuche über die Pflanzenfarben im 5ten und 6ten, so wie der über die Bleigifte im 8ten Hauptstück, welche erst jetzt und zwar zum Behufe dieses Heftes selbst ausgearbeitet worden

sind. Da diese Schrift zugleich zum Leitfaden bei meinen chemischen Vorlesungen noch in diesem Winter dienen sollte, und daher mit dem Drucke vorzeitig der Anfang gemacht wurde, damit meine Zuhörer sie bogenweise in die Hände bekämen, so hat dieses besonders im fünften und sechsten Hauptstück die unangenehme Folge gehabt, daß manches in den früheren Bogen noch als schwankend und unbestimmt hingestellt ist, was weiterhin nach den inzwischen fortgesetzten und erweiterten Untersuchungen weit entschiedener ausgesprochen, und bisweilen berichtigend modificirt werden konnte. Ich muß in dieser Hinsicht um nachsichtige Beurtheilung bitten.

Unmittelbar nach einer solchen Bitte scheint es gewiß sehr unklug, wenn ich gegen meinen Recensenten aufrete, der doch gewissermaßen mein künftiges Wohl und Weh in Händen hat. Es haben aber Untersuchungen, mit denen ich mich eifrig beschäftigt habe, zu viel Interesse für mich, als daß ich nicht die sich darbietende Gelegenheit zu einer Antikritik (wenn man meine Bemerkungen so nennen will) benutzen sollte, um ein paar rechtfertigende und erläuternde

de Worte in Beziehung auf meine Schrift: „über
 „die Wirkung des Lichts auf das Hornsilber“
 in's Publicum zu bringen. Der Herr Recens. die-
 ser Schrift in der Jen. Litt. / eit. (No. 1., Jan.
 1816.) mag es mir daher immerhin erlauben,
 daß ich mir ein wenig mit ihm zu thun mache.

Nach einigen unbedeutenden Rügen, worü-
 ber ich mich nicht einlassen will, erwähnt die
 Recension meine Versuche, aus welchen ich ge-
 folgert habe, daß das Schwärzen der Silbermu-
 riate nur Wirkung des Lichts, und nicht der
 Wärme sei, und bemerkt dabei: „Diese Versu-
 „che sind sehr gegründet; allein sie geben zu-
 „gleich einen Beweis, daß dieses Nichtzersetzt-
 „werden des salzsauren Silbers durch dunkle
 „Wärme nur relativ sei: denn bei einer starken
 „Hitze erfolgt „[nach meinen Versuchen näm-
 „lich]“ mit dem Verlust der Weisse des Muriats
 „auch Entweichung von Salzsäure und Zerse-
 „tzung, es sei denn u. s. w.“ Aber wie konnte
 der Rec. übersehen, daß dieses nur beidem pul-
 verartigen Muriate der Fall ist, während das ge-
 schmolzene reine Hornsilber bei jeder Tempera-
 tur, der man es im Finstern aussetzt, durchaus
 keine Färbung erleidet? — Wenn weiterhin in

IV

der Recension von mir gesagt wird, ich hätte gezeigt „dafs neben der gemeinen auch oxydirte Salzsäure frei werde“ so ist dieses nicht richtig, da vielmehr ich durch meine Versuche gefunden habe, dafs gar keine gemeine Salzsäure als solche, sondern nur oxydirte Salzsäure (gleich viel ob bereits gebildet oder erst während der Wirkung des Lichts aus Salzsäure und Sauerstoff zusammentretend) sich darstelle.

Ferner: ich hatte den Unterschied des ungefärbten und des gefärbten Muriats darin gesetzt, dafs ersteres eine neutrale, letzteres aber eine basische Verbindung (mit Ueberschufs der Grundlage) sei. Der Rec. aber bezweifelt dieses, „weil kein Metall mit einer Säure ein Salz bilden könne, ohne oxydirt zu sein, und hernach der Sauerstoff eine Rolle spielen müsse, welche nicht bewiesen ist.“ Allein abgesehen davon, dafs, nach der neueren Ansicht von der Salzsäure, diese Einwendung ganz grundlos ist; so war doch klar, dafs ich mir die Bildung des basischen Muriats nur in so fern denken konnte, als eben der Sauerstoff des unzersetzten Muriats sich so wie die Salzsäure desselben der gesammten

Quantität des Silbers gemeinschaftlich mittheilt; und dabei spielt der Sauerstoff ganz dieselbe Rolle, wie bei der Auflösung des regulinischen Bleis in neutrales salpetersaures Blei, bei der Einwirkung regulinischen Quecksilbers auf Sublimat, bei der des regulinischen Kupfers auf oxydirt salzsaueres Kupfer und bei so vielen andern Processen. Das einzige, was demnach der Rec. hätte rügen können, ist: daß ich nicht ausdrücklich angegeben habe, wie das gefärbte basische Muriat das Silber in einem unvollkommenen Oxydations-Zustand enthalte als das ungefärbte neutrale. Statt dessen fährt der Recens. fort: „Wenn aber des Verfassers Versuche alle gegründet sind (woran zu zweifeln ist) so u. s. w.“ und zeigt nun, daß sich diese Erscheinungen richtiger nach Scheele's Ansicht der bloßen Reduction erklären lassen, indem bei dem nicht vollkommen gefärbten Muriat aus dem Grunde die Salpetersäure keine Silberauflösung bewirke, „weil die zu große Masse unzersetztes salzsaueres Silber das reducirte Metall vor der Einwirkung der Salpetersäure schütze.“ Aber es ist zu förderst nicht einzusehen, wie das salzsaure Silber, welches doch von der Salpetersäure nicht aufgelöst wird, die Kraft haben soll, das reducirte

gegen die Auflösung dieser Säure zu schützen; dann, wenn wir eine solche Kraft annehmen wollten, wodurch sie wieder bei vollkommener Schwärzung des Muriats vernichtet wird, da doch diese Färbung nur auf der Oberfläche vorgehet, und daher zwischen dem vollkommen und unvollkommen gefärbten (geschmolzenen) Hornsilber nur ein sehr unbedeutender Unterschied in Rücksicht der Quantität des unzersetzten Muriats statt finden kann. Sodann aber hat der Recens. außer Acht gelassen, daß nach meinen Versuchen das gefärbte Muriat in keinem Fall von der Salpetersäure ganz entfärbt wird, welches mit der Ansicht der bloßen Reduction ganz unvereinbar ist. Eine zweite Erklärungsweise, welche der Rec. aufstellt, lasse ich unerwähnt, da sie von ihm selbst als unwahrscheinlich dargestellt wird; und bemerke nur noch in Beziehung auf den Zweifel, den der Rec. in die Richtigkeit meiner Versuche setzt, daß er sich sehr leicht hätte überzeugen können, wie wenig er dazu Ursache hatte, wenn er für gut gefunden hätte, die Versuche zu wiederholen, ehe er seine Zweifel dem Publicum mittheilte.

Zuletzt kommt der Recensent auch auf meine Ansicht über den Unterschied zwischen dem ungeschmolzenen pulverartigen und dem geschmolzenen hornähnlichen Silbermuriate zu sprechen, welchen ich wesentlich darin setzte, daß das letztere eine neutrale salzsaure Verbindung sei, das erstere hingegen außerdem noch etwas Silberoxyd und zwar im Zustand eines Hydrats enthalte. Ihm aber erscheint diese Ansicht als eine Hypothese, „welche gegen alle „Affinitätsgesetze strebe, und die der Verfasser „wohl in der Folge, wenn er seine praktischen „Arbeiten erweitert, aufgeben werde.“ Da ich aber bisher noch nicht einmal begreifen kann, wie und warum diese Hypothese den Affinitätsgesetzen entgegen ist, und mich vielmehr erinnere, daß man in den meisten Kupfersalzen dieses Metall ebenfalls als im Zustand eines Hydrats verbunden betrachtet, so wird man mir es wohl nicht zum Starrsinn anrechnen, wenn ich jene Hypothese bis jetzt noch nicht aufgegeben habe. Am wenigsten aber konnte ich mich bei dem von dem Rec. aufgestellten Unterschied dieser beiden Präparate, welcher blos in dem verschiedenen Aggregatzustand derselben bestehen

VIII

soll, beruhigen, da mit diesem Worte durchaus keine Erscheinung erklärt ist.

Es thut mir übrigens leid, daß die erwähnte Recension mir keine Gelegenheit darbieten wollte, von meiner Empfänglichkeit für wirkliche Belehrungen einen Beweis geben zu können. Vermuthlich aber wird in der Folge dieses noch oft genug der Fall sein, und man wird mich immer bereitwillig finden, meine Ansichten der Wahrheit aufzuopfern.

Breslau im März 1816.

I n h a l t.

	Seite
E i n l e i t u n g . . .	1 — 4
E r s t e s H a u p t s t ü c k.	
Prüfung und Benutzung der Reagentien im Allgemeinen	5 — 11
Z w e i t e s H a u p t s t ü c k.	
Von der Salzsäure, dem salpetersauern Silber und Quecksilber-Oxydul . . .	12 — 36
D r i t t e s H a u p t s t ü c k.	
Von der Schwefelsäure und der Baryt- erde	37 — 50
V i e r t e s H a u p t s t ü c k.	
Von der Kleesäure und der Kalkerde . .	51 — 55
F ü n f t e s H a u p t s t ü c k.	
Von den Säuren und den Pflanzenfarben .	56 — 78
S e c h s t e s H a u p t s t ü c k.	
Von der Wirkung der Alkalien auf Herbstrosen-Tinktur	79 — 90
S i e b e n t e s H a u p t s t ü c k.	
Reagentien für Eisensalze	91 — 102
1. Blausäure	93 — 98
2. Gallussäure	99 — 102
A c h t e s H a u p t s t ü c k.	
Reagentien für Metallgifte	103 —
1. Für Arsenik	105 — 116
2. Für Blei	116 — 141
A n h a n g	141 — 144

Druckfehler.

S.	Z.		St.	L.
1	3	v. U.	der Schwefel	den Schwefel
—	1	—	Jodist	Jod ist
3	20	v. O.	des Reagens	das Reagens
5	7	v. U.	vermögen	vermag
12	3	v. O.	Unter den	Unter die
17	3	—	beidem	bei dem
18	11	—	dieser	diesen
22	1	—	mad	man
33	3	—	diese	diesem
49	16	—	essigsäuern	essigsauere
51	10	v. U.	der	den
56	7	—	wird	werden
57	8	v. O.	der	den
50	6	v. U.	in	im
62	8	v. O.	Verfahrens	Verfahren
63	3	v. U.	berelten	bereiten
64	8	v. O.	dreimaliges	einmaliges
—	4	v. U.	Aufhing	aufhing
65	4	v. O.	dem	den
67	6	—	über	übt
80	3	v. U.	schmutzig	schmutziges
93	6	—	Satzes	Salzes
97	16	v. O.	schwefliche	schweflichte
—	4	v. U.	Eisensetzen	Eisensalzen
105	12	v. O.	wegen einem und dem	wegen eines und des
106	13	—	nach	noch
—	15	—	welchen ich	welcher von mir
108	5	v. U.	des	das
128	12	v. O.	20 Gran	60 Gran

E i n l e i t u n g.

§. 1. **M**an hat bisher einen sehr schwankenden Begriff mit dem Namen *Reagens*, *gegenwirkendes Mittel* verbunden, und geglaubt, ihn auf einige wenige Substanzen beschränken zu können. Boyle namentlich, der Schöpfer jener Benennung, bezeichnete damit diejenigen chemischen Präparate, durch welche die in den Mineralquellen enthaltenen Bestandtheile angezeigt werden. Später nannte man diejenigen Präparate überhaupt *Reagentien*, welche durch gewisse Veränderungen, die sie in Berührung mit andern Substanzen erleiden, oder hervorbringen, auf die Natur und Beschaffenheit der letztern schliessen lassen. Streng genommen aber ist jede Substanz, in wiefern sie durch Einwirkung auf eine andere gewisse Erscheinungen hervor bringt, ein *Reagens*, und wir sind um so weniger berechtigt, irgend einer diese Eigenschaft zu versagen, als wir in neuern Zeiten zwei sehr empfindliche *Reagentien* kennen gelernt haben, bei denen niemand vorher diese reagirende Kraft vermuthet hätte, nämlich der Schwefel und die Stärke, wovon das erste ein sicheres *Reagens* für das rauchende Wesen des Vitriolöls, und das letztere für das Jodist.

§. 2. Wenn man übrigens bisher die Reagentien dadurch näher zu bezeichnen, und von den übrigen chemischen Substanzen zu unterscheiden suchte, daß man verlangte, es sollten die bestimmten Erscheinungen auch dann von ihnen hervor gebracht werden können, wenn der anzuzeigende Körper nur in geringer Quantität zugegen sei, so ist das Irrige und Unpassende in dieser Ansicht so auffallend, daß es keiner näheren Erörterung bedarf.

§. 3. Diesemnach kann der Zweck dieser Darstellung keineswegs der sein, die gesammten Reagentien und ihre Wirkungen abzuhandeln; weil sie alsdann die gesammte Chemie umfassen müßte, sondern er geht zunächst nur dahin, die Methode zu zeigen, nach welcher man die Reagentien als solche prüfen und benutzen kann.

§. 4. Zu diesem Ende wird dann auch von mehreren Substanzen, aus der Reihe der bekannten Reagentien beispielsweise gehandelt werden, und es steht zu hoffen, daß Andere, diesem Beispiele folgend, sich der Prüfung der übrigen Reagentien unterziehen werden, um so mehr, als zu dieser Untersuchung weder ein besonderer Apparat, noch vorzügliche Geschicklichkeit und Uebung im Experimentiren, erforderlich ist, sondern einzig und allein Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit im Beobachten.

§. 5. Bisher freilich haben nur wenige Chemiker diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit geschenkt, was auffallend genug ist, da die vorzüglichsten Resultate chemischer Untersuchungen auf der ge-

hauen Kenntniss der Reagentien beruhen; es verdienen unter jenen wenigen vorzüglich Bergmann, Kirwan, dann Hahnemann, Pfaff, Mayer und Jäger genannt zu werden. Aber selbst diese haben sich mehr oder weniger entweder nur auf ganz einzelne Fälle beschränkt, so dass ihre Resultate zu keinem allgemeinen Schlusse berechtigen, oder es war ihnen bei ihrer Untersuchung blos darum zu thun, unter mehreren Reagentien für eine und dieselbe Substanz das empfindlichste und sicherste auszumitteln.

§. 6. Zu diesem letzten Behufe hat man die zur Hervorbringung der bestimmten chemischen Erscheinung erforderliche Quantität der anzuzeigenden Substanz oder das Verhältniss derselben zu ihrem Auflösungsmittel einzig und allein berücksichtigt, und die Empfindlichkeit des Reagens, nach dem umgekehrten Verhältnisse der Quantität der durch dasselbe angezeigten Substanz, oder nach dem geraden der Quantität des Auflösungsmittels, zu bestimmen gesucht; ohne die Quantität des Reagens, oder das Verhältniss seiner Auflösung, im geringsten zu berücksichtigen. So z. B. schrieb man dem Reagens a eine grössere Empfindlichkeit als dem Reagens b für einen bestimmten Körper zu, wenn dieser in geringerer Quantität in seiner Auflösung enthalten zu sein brauchte, um noch mit a, in grösserer aber, um mit b die bestimmte Wirkung hervor zu bringen.

§. 7. Wie vieles gegen diese Art zu schliessen eingewendet werden kann, wird erst in der Folge im ganzen Umfange gezeigt werden können; für's erste

genügt es darauf aufmerksam zu machen, daß sie auf zwei Voraussetzungen sich gründet, welche offenbar falsch sind: nämlich erstens, daß *das Product dieser* Action, welches in den meisten Fällen in einer unauflöslichen Verbindung des Reagens (oder eines seiner Bestandtheile) mit der reagirenden Substanz (oder einem ihrer Bestandtheile) besteht, in beiden Fällen eine gleiche Quantität von dem Reagens a oder b enthalte; und zweitens, daß beide Produkte von a und b (mit dem reagirenden Körper) gleich unauflöslich seien.

§. 8. Schliesslich mag noch zur Vermeidung von Mißverständnissen bemerkt werden, daß von je zweien Körpern, welche bei der Einwirkung eine chemische Erscheinung hervor bringen, der eine das *Agens* (wirkendes Mittel) und der andere das *Reagens* (gegenwirkendes Mittel) heißen soll. Es versteht sich übrigens von selbst, daß es gleich ist, welche von beiden Substanzen wir mit diesem oder jenem Namen belegen. Denn an und für sich betrachtet, ist eben so gewiß b ein Reagens für a, als a es für b ist, obgleich selten von gleicher Sicherheit und Empfindlichkeit.

Erstes Hauptstück.

Von der Prüfung und Benutzung der Reagentien im Allgemeinen.

I.

Allgemeine Regeln für die Untersuchung der Reagentien.

§. 9. Bei einer genauen Untersuchung der Reagentien ist *erstens* das Verhältniß der Auflösung oder der Grad der Verdünnung (im Allgemeinen namentlich mit Wasser) auszumitteln, wobei theils

1. das Reagens (in der concentrirten Auflösung des Agens), theils auch
2. das Agens (in der concentrirten Auflösung des Reagens) die bestimmte Erscheinung eben noch hervor zu bringen vermögen; und
3. bei welchem beide zugleich noch jene Action bewirken können; das heist, in welchem Verhältnisse die eine Substanz verdünnt werden kann, wenn die andere bereits mit der größten Menge des Auflösungsmittels vermischt ist, und umgekehrt; so wie überhaupt das Maximum der an-

wendbaren Verdünnung des einen, für die verschiedenen Grade der Auflösung des andern Reagens.

§. 10. Bei der bisherigen Untersuchung hat man nämlich nur das Verhältniß der Auflösung der einen Substanz ausgemittelt, ohne auf die andere irgend Rücksicht zu nehmen (§. 6.) welches wohl in dem schon erwähnten Umstande seinen Grund hatte, daß man die Reagentien nicht an und für sich, sondern eines unmittelbar practischen Gebrauchs wegen, nämlich zum Behufe der Untersuchung der Mineralwasser, bearbeitete, um von den im Wasser enthaltenen Substanzen Anzeige zu erhalten; woher wohl auch die entgegengesetzte Ansicht entstanden ist, nach welcher man die Empfindlichkeit der Substanz a für b in das umgekehrte Verhältniß der vorhandenen Quantität des letztern setzte, statt daß dieß Verhältniß als Maßstab für die Empfindlichkeit von b für a angesehen werden müßte. So zum Beispiel, erkannte man bei den Eisensalzen die Blausäure für ein empfindlicheres Reagens, als die Gallussäure, weil, wie wir Beispiels halber annehmen wollen, das Eisensalz in geringerer Quantität enthalten zu seyn braucht, um noch von jener angezeigt zu werden, statt daß es nach diesem Resultate heißen müßte, *das Eisensalz sei ein empfindlicheres Reagens für die Blausäure als für die Gallussäure.* Denn wenn von zweien auf einander wirkenden Substanzen, nur eine mit dem Namen Reagens belegt werden soll, so muß dieß offenbar mit

der in geringer **Quantität** vorhandenen und dennoch wirkenden geschehen.

§. 11. Dagegen haben Einige sich bemüht, aufser dieser relativen **Quantität** des Reagens zu seinem Auflösungsmittel auch noch die absolute desselben zu bestimmen, d. h. sie haben auszumitteln gesucht, wie viel von der verdünnten Auflösung zugegen sein muß, um eine deutliche Wirkung hervor zu bringen; ich glaube aber, aus Gründen, welche ich bereits an einem andern Orte angegeben habe *), daß hierauf kein großes Gewicht gelegt werden dürfe, und werde bei den folgenden Untersuchungen über die einzelnen Reagentien Gelegenheit haben, dieses noch näher zu zeigen.

*) Ueber die chemische Ausmittlung des Arseniks in Schweigger's Journal für Chemie und Physik Bd. VI. S. 72 u. f.

§. 12. Zweitens ist der Grad der Auflöslichkeit derjenigen Niederschläge auszumitteln, welche als Produkte von der Wirkung der Reagentien in den meisten Fällen zu entstehen pflegen, und zwar

1. in (reinem) Wasser,
 2. in der Auflösung des Reagens,
 3. in der des Agens:
- ein ebenfalls wichtiger Punkt, welcher bisher vernachlässiget worden ist.

§. 13. Drittens müssen auch die Veränderungen ausgemittelt werden, welche die Reagentien in ihrer Wirkung durch die Gegenwart fremder, mit dem Agens

vermischter Substanzen hervorbringen. Es versteht sich jedoch von selbst, daß diese Aufgabe nur eine beschränkte Lösung erlaubt, indem man die Reagentien nicht mit allen Körpern in Verbindung bringen kann, und man sich daher vorläufig nur mit denen begnügen muß, von denen man entweder nach chemischer Verwandtschaft, oder nach Erfahrungen bei ähnlichen Substanzen, eine solche Modification in der Wirkung vermuthen darf.

§. 14. *Viertens* darf der Einfluß der Temperatur auf die Wirkung der Reagentien nicht unbeobachtet bleiben, und zwar wäre hier die Prüfung zunächst nur für die äußersten Grade der herrschenden mittlern Temperatur, etwa für 5 und für 20 Reaumur anzustellen. Daß die Wirkung mancher Reagentien, bei dieser verschiedenen Temperatur, auch verschieden seyn wird, leidet um so weniger einen Zweifel, als selbst der, durch die Reagentien gebildete Niederschlag, bei dieser verschiedenen Temperatur, in verschiedenen Graden auflöslich seyn möchte.

§. 15. Endlich *fünftens* muß bei manchen Reagentien auch die Zeit, welche zur Hervorbringung der bestimmten Erscheinung erforderlich ist, berücksichtigt werden. Weil die meisten chemischen Wirkungen, besonders die, welche Niederschläge zur Folge haben, schnell, ja augenblicklich erfolgen: so scheint man dies bei den Reagentien unbedingt annehmen zu dürfen, wodurch man leicht verleitet werden kann, in manchen Fällen keine Wirkung anzunehmen, weil sie nicht sogleich erfolgt. Aber es giebt mehrere

Reagentien, deren Wirkung erst nach einigen Minuten, ja manche, deren Wirkung erst nach vielen Stunden sichtbar ist. Die beiden letzten Punkte (4 u. 5) verdienen besonders bei Apotheken-Visitationen berücksichtigt zu werden.

II.

Allgemeine Vortheile einer genauen Untersuchung der Reagentien.

§. 16. Was den Zweck und den Nutzen dieser Untersuchung betrifft: so will ich zuvörderst nur auf zwei der wichtigsten Vortheile aufmerksam machen, die man dadurch erlangt.

Erstens wird dadurch der Grad der Gewissheit bestimmt werden können, mit der wir die Abwesenheit einer Substanz in einer gegebenen Mischung anzugeben berechtigt sind. Z. B. wenn wir bei Anwendung eines oder mehrerer Reagentien auf eine gegebene Mischung, aus dem Nichterfolgen derjenigen Erscheinungen, welche diese Reagentien mit einer bestimmten Substanz hervor bringen, jene Mischung als frei von dieser Substanz annehmen, so kann dies keinesweges als absolut wahr gelten; denn abgesehen davon, daß wir niemals überzeugt sein können, ob nicht in der Mischung irgend ein Stoff vorhanden ist, welcher die Wirkung der Reagentien aufhebt; so bringen doch auch die Reagentien nur mit einer bestimmten Quantität der Substanz die bezeichneten Erscheinungen hervor, nicht aber wenn diese Substanz in geringerer Menge vorhanden ist. Das Ausbleiben der

Erscheinungen gestattet daher nur die gegebene Mischung relativ von der verdächtigen Substanz frei zu sprechen, insoferne sie nämlich nicht in einem bestimmten Verhältnisse darin enthalten sein kann, obgleich sie immerhin in einem kleinern zugegen sein könnte. Dafs dieser Unterschied keine leere Spitzfindigkeit sei, sondern in vielen Fällen grofse Beachtung verdiene, wird jeder Sachverständige leicht einsehen.

§. 17. Ein *zweiter* noch wichtigerer Nutzen ist, dafs wir vermittelst der Reagentien die Quantität eines Bestandtheils in einer gegebenen Mischung nicht nur zu schätzen, sondern oft mit grofser Genauigkeit anzugeben im Stande sind, ja in manchen Fällen weit sicherer als es auf gewöhnlichem Wege durch Ausscheidung und Abwiegung möglich ist. Diese Art der Gewichtsbestimmung würde besonders dann von grossem Nutzen sein, wenn die Quantität der in der Mischung enthaltenen reagirenden Substanz zu geringe wäre, um auf gewöhnliche Weise gewogen werden zu können. Pfaff schrieb darüber bereits vor einigen Jahren: „Durch diese Reagentien gelingt es uns immer mehr, auch die leisesten Spuren von den verschiedenen elementarischen Materien in jeder gegebenen Mischung aufzufinden, und die quantitativen Verhältnisse durch eine Annäherung zu bestimmen, die eine vollendete Analyse der Mischung oft überflüssig macht.“ (Schweigger's Journ. für Chemie und Physik B. I. S. 13.)

§. 18. Wenn es darum zu thun wäre, eine vollständige Abhandlung über die Reagentien zu liefern,

und sie zu dem **Ende** zu classificiren, so könnte dieses entweder nach dem **Grade** der Empfindlichkeit, oder nach den **Producten**, welche sie bilden, geschehen, und man könnte z. B. in der letzten Rücksicht, drei **Classen** machen, je nachdem nämlich die Reagentien entweder sogleich einen Niederschlag bewirken, oder aber anfangs eine Färbung, und erst nach einiger Zeit einen **Niederschlag** (des gefärbten Körpers) hervor bringen, oder endlich überhaupt eine bloße Färbung zur Folge haben. Da aber hier nur eine Probe von dieser Art **Untersuchungen** gegeben werden soll, so werde ich die **Resultate** meiner Untersuchungen über einige **Reagentien** ohne alle Eintheilung darstellen.

Zweites Hauptstück.

Von der Salzsäure, dem salpetersauern Silber und dem salpetersauern Quecksilber-Oxydul, als wechselseitigen Reagentien.

§. 19. **U**nter den Reagentien, welche mit Sorgfalt untersucht worden sind, gehört vor allen die Salzsäure, über die wir außer den ältern Angaben von Bergmann und Kirwan in neuern Zeiten zwei Abhandlungen von Pfaff *) und Meyer **) erhalten haben. Nach den Angaben Bergmann's ***) wird ein Gran Kochsalz, in einem schwedischen Cantharus = 42250 Gr. Wasseraufgelöst, von der salpetersauren Silberauflösung angezeigt; $\frac{1}{2}$ Gr. Kochsalz wirkt nicht. Die Grenze, bis zu welcher die Kochsalz-Auflösung verdünnt werden kann, fiel demnach zwischen $4\frac{1}{2250}$ und $8\frac{1}{4500}$, und rechnet man den Gehalt der Salzsäure des Kochsalzes nach Berzelius zu 45,74 in 100, so zeigt das salpetersaure Silber noch zwischen $92\frac{1}{129}$ und $184\frac{1}{258}$ Salzsäure. Nach Kirwan † kann eine noch geringere

Quantität entdeckt werden, wenn man die Mischung einige Zeit stehen läßt.

*) Gehlen's Journ. für Chemie u. Physik Bd. II. S. 504.

**) Schweigger's Journ. f. Chemie u. Physik Bd. I. S. 26.

***) Bergmann's physik. chemische Werke, übers. von Tabor B. I. S. 158.

f) Versuch einer Zerlegung der Mineralwasser S. 79.

§. 20. Pfaff's Untersuchungen über die Reagentien für die Salzsäure wurden veranlaßt durch die vermeintliche Entdeckung Pachiani's, als ob durch galvanische Einwirkung in reinem Wasser Salzsäure erzeugt werde. Aus den Versuchen, welche Pfaff mit dem salpetersauren Silber und dem in der Kälte bereiteten milden salpetersauren Quecksilber (salpetersaurem Quecksilber - Oxydul) anstellte, sah er sich zu dem Resultate berechtigt, daß, nicht wie man bisher allgemein angenommen hatte, das erstere, sondern das letztere Präparat das empfindlichere Reagens für Salzsäure sei. *) Denn erfand, daß ein Gran Salzsäure, von specif. Gew. 1,141 mit 250,000 Gran Wasser vermischt noch durch dieses salpetersaure Quecksilber - Oxydul verrathen werde, indess das salpetersaure Silber (nur) eben noch diese Säure mit dem 7200fachen Gewicht Wasser verdünnt anzeigen könne. Auch in Rücksicht der absoluten Quantität, welche von der Salzsäure erfordert wird, um auf diese beiden Reagentien zu wirken, steht das salpetersaure Silber gar sehr dem salpetersauren Quecksilbernach, indem zu jenem wenigstens 20 Gran von der angegebenen verdünnten Auf-

lösung $\equiv 1 : 72000$ erforderlich sind, wodurch $\frac{1}{3600}$ eines Grans, da hingegen dieses noch weniger als $\frac{1}{10000}$ Gran Salzsäure in einigen Unzen Wasser anzeigt **). Aus dieser letzten Angabe geht übrigens auch hervor, daß die Salzsäure mit noch weit mehr als 250000 Theilen Wasser verdünnt werden kann. Denn setzen wir statt einiger Unzen nur zwei, oder der runden Zahl wegen 1000 Gran; so muß, wenn in diesen 1000 Gran der Gehalt an Salzsäure nur $\frac{1}{10000}$ Gr. beträgt, das Verhältniß derselben zum Wasser $\equiv 1 : 10,000,000$ seyn.

*) Diese Behauptung ist jedoch keineswegs neu, sondern findet sich bereits bei Bergmann. der ausdrücklich sagt, daß das Quecksilber-Präparat noch $\frac{1}{2}$ Gr. Kochsalz in einem Cantharus Wasser anzeige, (a. a. O. S. 160) welches, wie oben angegeben wurde, das salpetersaure Silber nicht im Stande ist. Es ist daher sehr auffallend, daß weder von Pfaff, noch von Meyer, noch selbst von Kirwan diese Angabe Bergmanns erwähnt wird.

**) Daf. Seite 506.

§. 21. Durch ein abweichendes Verhalten dieser beiden Reagentien von den Angaben Pfaffs sah sich Meyer veranlaßt, diesen Gegenstand von neuem zu untersuchen, und seine sehr sorgfältigen Versuche führten ihn zu einem, dem von Pfaff aufgestellten ganz entgegen gesetzten Resultate, nach welchem nämlich das salpetersaure Silber ein empfindlicheres Reagens für Salzsäure wäre als das Quecksilber. Denn das Maximum der Verdünnung der Salzsäure mit Wasser für das Quecksilber-Präparat ist $\equiv 1 : 28,416,000$, hingegen das für salpetersaures Silber $\equiv 1 : 227,328,000$.

*) Durch einen Fehler, welcher sich vom Anfänge an in die Berechnung eingeschlichen hat, müssen jedoch diese Zahlen um 100 vermindert werden. Meyer löste nämlich 1 Gr. Kochsalz in 960 Gr. Wasser auf, und berechnete den Gehalt der concentrirten Salzsäure in dieser Auflösung (nach Rose's Angabe 43,2 in 100 Theilen Kochsalz) zu $\frac{1}{222000}$ welches offenbar falsch ist und $\frac{1}{2220}$ oder $\frac{1}{2222}$ heißen muß. Demnach wäre das Verhältniß der Verdünnung der Salzsäure für salpetersaures Quecksilber = 1 : 284160 für salpetersaures Silber = 1 : 1136,640 bis zu dem = 1 : 2273280.

Nach dem oben §. 10 angegebenen Grunde besteht daher die Abweichung in den Resultaten eigentlich darin, daß nach Pfaff die Salzsäure ein empfindlicheres Reagens für salpetersaures Quecksilber ist, als für salpetersaures Silber: nach Mayer hingegen umgekehrt ein empfindlicheres für letzteres als für ersteres.

§. 22. Weniger um ein Endresultat über diesen streitigen Punkt zu erhalten, als um den Grund dieser verschiedenen Angaben zweier gleich bewährter und sorgfältiger Chemiker auszumitteln, habe ich im Juni 1813 diesen Gegenstand von neuem geprüft, und, indem sich mir die Mayerschen Resultate bestätigten, glaube ich zugleich jenen Grund darin gefunden zu haben, daß Pfaff nicht wie Mayer ein vollkommen neutrales salpetersaures Silber, sondern wahrscheinlich ein, mit einem Ueberschusse an Salpetersäure versehenes angewendet hat. *)

*) In einer frühern Abhandlung: Ueber die Darstellung der Salzsäure aus Wasser durch die voltaische Säule (in Gehlen's Journal für Chemie und Physik Bd. II. p. 336) giebt Pfaff die größte Verdünnung der Salz-

säure für salpetersaures Silber zu 6000 ~~==~~ in, und setzt in der angeführten spätern Abhandlung den Grund die-
sei zu geringen Empfindlichkeit darin, daß die da-
mals gebrauchte Silberauflösung nicht ganz gesät-
tigt gewesen sei. Wahrscheinlich war dieß aber auch
später der Fall, weil er sich einer bloßen Auflösung des
Silbers in Salpetersäure bediente.

§. 23. Das Verfahren, welches ich bei Prüfung
dieses und der folgenden Reagentien beobachtete, war
nachstehendes:

Ich bereitete verschiedene Auflösungen des Koch-
salzes und zwar

No. 1. aus einem Gewichttheil Salz und 9 Theilen
Wasser, also mit einem Verhältniß des Salzes zur
Auflösung = 1 : 10. *)

No. 2. aus einem Theil von der Auflösung No. 1.
mit 9 Theilen Wasser, also mit einem Verhält-
niß = 1 : 100,

No. 3. aus einem Theil von No. 2 mit 9 Theilen
Wasser, also mit einem Verhältniß = 1 : 1000,

No. 4. durch ein auf ähnliche Weise festgesetztes
Verfahren mit einem Verhältniß = 1 : 10,000,

No. 5. fortgesetzttermassen mit einem Verhältniß
= 1 : 100,000,

No. 6. ebenso, mit einem Verhältniß = 1 : 1,000,000.

*) Es bedarf wohl nicht erst erwähnt zu werden, daß in
der von Mayer angegebenen Auflösung eines Grans
Kochsalz in 960 Gran Wasser, der Gehalt dieser Auflö-
sung an Kochsalz eigentlich nicht $\frac{1}{960}$ sondern $\frac{1}{961}$ ist,

bei dieser grossen Zahl ist der Unterschied besonders für das Verhältniss der verdünnten Auflösungen nur geringe. Aber beidem von mir gewählten Verhältniss würde es von grossem Einfluss gewesen seyn, wenn ich in No. 1. einen Theil Kochsalz in 10 Theilen Wasser hätte auflösen, und das Verhältniss dieser Auflösung irrigerweise $\equiv 1 : 10$ (statt $\equiv 1 : 11$) angeben wollen. Ich bemerke auch, dass ich in diesen, wie in den meisten andern Fällen, nur die Auflösung No. 1. durch sorgfältiges Abwiegen des Salzes und des Wassers bereitet habe, die übrigen Auflösungen hingegen No. 2. 3. u. s. w. bloss durch Abmessen eines Theils der Auflösung mit 9 Theilen Wasser, in einer genau abgetheilten Mensur, wo daher auf das verschiedene specifische Gewicht, der Auflösung und des Wassers, keine Rücksicht genommen wurde.

§. 24. Auf dieselbe Weise werden sechserlei Auflösungen von salpetersauerm Silber (und vom salpetersauerm Quecksilber) *) gebildet, wozu entweder die reinsten Krystalle dieses Metallsalzes oder der Höllenstein genommen wurde, als diejenigen Präparate, in welchen allein das salpetersaure Silber vollkommen neutral ist, und zwar so, dass in No. 1. das Verhältniss des Silbersalpeters zur Auflösung $\equiv 1 : 10$, in No. 2. $\equiv 1 : 100$, in No. 3. $\equiv 1 : 1000$, in No. 4. $\equiv 1 : 10,000$, in No. 5. $\equiv 1 : 100,000$, und in No. 6. $\equiv 1 : 1,000,000$ war. Das Verhältniss der Auflösungen des Quecksilbersalzes war dasselbe wie beim Kochsalz und beim Silbersalpeter, so dass in No. 1. $\frac{1}{10}$, in No. 2. $\frac{1}{100}$ u. s. w. bis in No. 6. $\frac{1}{1,000,000}$ von dem salpetersauern Quecksilber-Oxydul enthalten war.

*) Zu den Auflösungen des salpetersauren Quecksilber-Oxyduls, wurde das nach Mayers Angabe empfindlichste Präparat gewählt, nämlich das, welches durch Einwirkung der kochenden Salpetersäure auf eine grössere Quantität Quecksilber, als sich in der angewandten Quantität Säure, auflösen läßt, erhalten wird, nur wurde die erhaltene Auflösung nicht unmittelbar, sondern die aus derselben dargestellten Krystalle, zu den Versuchen genommen, um, das bestimmte Verhältniß des Salzes zum Wasser, genau beibehalten zu können.

§. 25. Die Versuche, welche ich mit dieser Auflösungen angestellt habe, gaben folgende Resultate:

I. Die Silberauflösung No. 6. ($\frac{1}{1000000}$) gab mit keiner Auflösung des Kochsalzes irgend einen Präcipitat, und war das zu den Auflösungen genommene Wasser vollkommen rein, so erfolgte auch keine Färbung, wenn die Mischung dem Lichte ausgesetzt war. Dagegen gab die Auflösung No. 5. sowohl mit der Kochsalz-Auflösung No. 1. bis mit der No. 4. und auch selbst mit No. 5. eine schwache Trübung, welche ganz deutlich war, wenn die Mischung dem Lichte ausgesetzt wurde, indem die Flüssigkeit dann eine röthliche Farbe annahm. Demnach fiel das Maximum der Verdünnung des salpetersauren Silbers zwischen dem Verhältnisse $= 1 : 1000000$ und dem von $= 1 : 100000$, welches übrigens, wie sich von selbst versteht, noch näher bestimmt werden kann, wenn No. 5. statt im Verhältniß $= 1 : 10$ (wie in No. 6.) in einem kleineren z. B. $= 1 : 1$, oder $1 : 2$ u. s. w., oder

auch $= 1 : \frac{1}{2}$ mit Wasser noch ferner verdünnt wird.

§. 26. 2) Die Kochsalz - Auflösung No. 6. hingegen bringt in den Silber - Auflösungen No. 1 und 2 nach kurzer Zeit eine Trübung und Präcipitation hervor; bei der Silber - Auflösung No. 3. ist die Wirkung schwächer, und findet erst nach längerer Zeit statt, welches auch bei der Silber - Auflösung No. 4. der Fall ist. Mit No. 5. der Silber - Auflösung hingegen zeigt sich keine Wirkung mehr. Wird die Auflösung des Kochsalzes mit mehr Wasser vermischt, so erfolgt ebenfalls keine Wirkung. Demnach ist das Minimum des Kochsalzes in der Auflösung $= \frac{1}{1000000}$, welches ziemlich genau mit der Angabe von Mayer übereinstimmt. *) (Nach demselben ist nämlich in der letzten Auflösung $\frac{1}{1024}$ des Kochsalzes der ersten Auflösung, d. h. die erste Auflösung ist mit der 1024fachen Quantität Wasser verdünnt worden, wodurch das Kochsalz $\frac{1}{960.1024} = \frac{1}{983040}$ der Auflösung beträgt.

*) Wenn die Empfindlichkeit für die eigentlich reagirenden Substanzen, Salzsäure und Silberoxyd, berechnet werden soll, so muß das Minimum des salpetersauren Silbers, welches noch auf die Salzsäure reagirt, zu $\frac{7}{1000000}$ (70 Silberoxyd in 100 salpetersaures Silber nach Proust) und das Minimum der Salzsäure zu $\frac{45}{100000000}$ (nach Bezelius Bestimmung) festgesetzt werden.

§. 27. 3) Was den oben aufgestellten 3ten Punkt der Untersuchung, über das Verhältniß der Verdün-

nung betrifft, so ergibt sich aus Resultat 1., daß bei dem Maximum der Verdünnung des salpetersauren Silbers $\equiv \frac{1}{100000}$, die Kochsalz-Auflösung bis zum Verhältniß $\equiv 1 : 10000$ (No. 4.) und selbst noch $\equiv 1 : 100000$ (No. 5.) verdünnt seyn kann, um noch zu reagiren, und aus dem Resultat 2, daß bei der größten Verdünnung der Kochsalz-Auflösung $\equiv 1 : 1000000$ (No. 6.) nur noch die Silber-Auflösung No. 4. $\equiv (\frac{1}{10000}$ Silbersalpeterehaltend) sich wirksam zeigt, nicht aber No. 5.

§. 28. 4) Die salpetersaure Quecksilber-Auflösung No. 6. so wie No. 5. sind ohne alle Wirkung auf die Auflösungen des Kochsalzes. Die Auflösung No. 4. wirkt auf die Salz-Auflösungen No. 1 — 4. Das Minimum des salpetersauren Quecksilbers fällt demnach zwischen $\frac{1}{10000}$ und $\frac{1}{100000}$.

§. 29. 5) Die Kochsalz-Auflösung No. 6. ist ohne Wirkung auf salpetersaures Quecksilber No. 1, No. 5 wirkt schwach, hingegen No. 4. bringt eine deutliche Wirkung mit den Quecksilber-Auflösungen No. 1 — 3, und selbst noch mit No. 4. hervor. Das Minimum des Kochsalzes, welches in der Auflösung enthalten seyn muß, um auf salpetersaures Quecksilber zu reagiren, ist daher $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{100000}$. *)

*) Der Grund dieser im Vergleich mit der Angabe von Mayer geringeren Empfindlichkeit, ist wohl einzig und allein darin zu suchen, daß ich, wie oben angegeben, nicht die Auflösung des Quecksilbers in Salpe-

tersäure unmittelbar anwandte, sondern sie erst kry-
stallisiren liefs, wobei durch Einwirkung der Luft ei-
ne stärkere Oxydation des Quecksilbers unvermeidlich
ist.

§. 30. 6) Aus diesen beiden Resultaten 4) und 5)
geht nun zugleich hervor, daß bei der größten
Verdünnung der einen Substanz (des Reagens), auch
die zweise, (des Agens), bis zum Maximum ver-
dünnt seyn kann, um noch Reaction hervor zu
bringen.

§. 31. Aus diesen Resultaten ergibt sich nun, daß
sowohl die Salzsäure ein empfindlicheres Reagens für
salpetersaures Silber, als für salpetersaures Quecksil-
ber sei — wie dieses auch die Ansicht von Mayer ist,
obgleich er sich, wie bisher allgemein der Fall war,
unrichtig ausdrückt — als auch, daß das salpetersaure
Silber ein empfindlicheres Reagens für Salzsäure sei,
als das salpetersaure Quecksilber. Uebrigens verdient
auch schon aus dem Grunde das salpetersaure Silber
dem salpetersauren Quecksilber vorgezogen zu wer-
den, weil die leisesten Spuren einer Reaction, welche
es mit der Salzsäure hervor bringt, durch die Einwir-
kung des Lichts und Färbung der Flüssigkeit deutlich
und klar dargethan wird, (wie auch Mayer angege-
ben hat) und daher keine Täuschung hierüber Statt fin-
den könne, wie es bei dem Quecksilber wohl möglich
wäre. *)

*) Wenn ein Grund für die größere Empfindlichkeit der
Salzsäure auf das Silbersalz, als des Silberoxyds (und
des Quecksilberoxyds) auf die Salzsäure angegeben wer-

den soll, so könnte man ihn darin zu finden glauben, daß in dem gebildeten Niederschlag, (salzsaures Silber) die Salzsäure ebenfalls nur der kleinere Bestandtheil sei. Doch müßte dies auch bei den übrigen Reagentien statt finden, und wir werden daher in der Folge noch einmal auf diesen Gegenstand zurückkommen müssen.

§. 32. So viel über die relative Quantität, das Verhältniß der Salzsäure (oder des Silber-Salzes) zum Wasser. Um nun auch noch von der absoluten zu sprechen, so bemerke ich, daß es für die Deutlichkeit der Wirkung ganz gleich ist, ob man, wie Meyer gethan, mit einer Unze, oder nur mit wenigen Tropfen dieser Reagentien experimentirt, wenn nur in dem letzten Falle das Glas, worin die Mischung geschieht, klar und von einem kleinen Durchmesser ist. In kleinen trichterförmig zugespitzten Gläschen, welche ich mir aus sehr dünnen klaren Glasröhren blasen ließ, und die eine halbe bis ganze Drachme destillirtes Wasser fassen, sieht man die Reaction sehr deutlich, wenn man zu der verdünntesten Auflösung des einen Reagens, z. B. No. 5 des salpetersauren Silbers 2 — 4 Tropfen der Kochsalz-Auflösung No. 5, oder umgekehrt zur Kochsalz-Auflösung No. 6. 2 — 4 Tropfen von der Silber-Auflösung No. 4 thut. Setzen wir nun diese 4 Tropfen gleich 4 Gran: so reagirt noch deutlich $\frac{1}{25000}$ Gran Kochsalz und $\frac{1}{2500}$ Gr. salpetersaures Silber. *)

*) Es giebt Chemiker, welche eine Scheu vor großen Brüchen haben und zu lächeln pflegen, wenn von $\frac{1}{1000}$

Gran, oder gar, wie hier, von $\frac{1}{25000}$ Gran die Rede ist, während andere nicht genug darüber jammern können, daß wir nur mit so kleinen Massen experimentiren, weil sie meinen, wir würden die Natur weit besser enträthseln, wenn wir unsere Versuche anstatt mit Lothen, mit Zentnern anstellen könnten, und daher, die wichtigsten Resultate für unsere Wissenschaft von den Fabriken erwarten. Nun ist freilich nicht zu leugnen, daß es in vielen Fällen wünschenswerth wäre, wenn wir mit grossen Quantitäten Versuche anstellen könnten; und es ist eben so wenig zu leugnen, daß wir manche Entdeckung, der Fabrication im Großen zu danken haben, welche in unsern Laboratorien kaum möglich gewesen wäre, wie z. B. die Entdeckung des Jod, und überhaupt aller derjenigen Stoffe, welche nur in einem sehr kleinen Verhältnisse mit andern verbunden sind; nicht minder wahr ist es aber auch, daß wir, nach Beschaffenheit, unserer Sinne bei grössern Massen weniger genau beobachten können als bei kleinern, und da wir uns doch einmal nicht bis zum unendlich Großen erheben können, sondern dies der Natur überlassen müssen, so sollten wir uns mehr dem unendlich Kleinen nähern, und uns mit kleinern Quantitäten zu experimentiren gewöhnen, als es bisher der Fall war.

§. 33. Was den zweiten Punkt dieser Untersuchung, die Auflöslichkeit des Produkts dieser Reagentien betrifft; so ist das gebildete salzsaure Silber (oder salzsaure Quecksilber-Oxydul) bei und während der Präcipitation weder im Wasser, noch in der Auflösung des salpetersauren Silbers, noch in der des Kochsalzes auflöslich. Die Unauflöslichkeit im Wasser geht aus §. 27 hervor. Denn setzen wir, daß von beiden Re-

gentien gleiche Theile genommen wurden, und nehmen wir selbst an, daß nicht ein Bestandtheil, (die Salzsäure des Kochsalzes, und das Silberoxyd des salpetersauren Silbers) sondern diese Reagentien unzersezt dieses Produkt bilden: so bleibt es unaufgelöst (indem die Trübung sichtbar ist), wenn das salpetersaure Silber No. 5 $= \frac{1}{100000}$ mit der Salzauflösung No 5 $= \frac{1}{100000}$ vermischt wird, d. h. wenn das gebildete salzsaure Silber $\frac{1}{100000}$ der Wassermasse beträgt, und selbst, wenn es nur $\frac{1}{505000}$ ist, indem zur Salzauflösung No. 6. $= \frac{1}{1000000}$ die Silberauflösung No. 4. gemischt wird *). Daß aber das salzsaure Silber auch weder in salpetersaurem Silber, noch in Kochsalzauflösung auflösbar ist, ergibt sich am sichersten daraus, daß die verdünnteste Auflösung des einen in der concentrirten des andern Reagens noch dann eine deutliche Wirkung zeigt, wenn von der letztern ein großer Ueberschuß vorhanden ist. Die freie Salzsäure, statt des Kochsalzes als Reagens angewandt, dürfte jedoch der auflösenden Wirkung wegen, welche diese auf das salzsaure Silber ausübt, eine Veränderung hervor bringen, so daß vielleicht bei der Anwendung der Salzsäure das salpetersaure Silber nicht so sehr verdünnt werden könnte, als bei der Einwirkung des Kochsalzes oder überhaupt eines salzsauren Salzes.

*) Der Widerspruch dieses Resultats mit dem in meiner Schrift: Ueber die Wirkung des Lichts auf das Hornsilber (S. 30) aufgestellten, nach welchem das salzsaure Silber in 2000 Theilen Wasser auflöslich ist, liefse sich vielleicht durch die von Buchholz beim weis-

sen Arsenik zuerst beobachtete Erscheinung erklären, daß nämlich in dem Verhältnisse der geringern Masse des schwer auflösliehen Körpers zum Wasser, auch die Unauflöslichkeit zunimmt. Bei jenem angeführten Versuche habe ich nämlich verhältnißmässig viel salzsaures Silber, mehrere Wochen lang mit Wasser in Berührung gelassen. Doch wäre diese Erscheinung beim salzsauren Silber schwer zu erklären; denn daß der von mir beim Arsenik aufgestellte Grund (S. Schweigger's Journ. für Chemie und Physik Bd. XII. S. 173) hier keine Anwendung findet, versteht sich von selbst. Vielleicht liegt der Grund, dieses abweichenden Verhaltens des salzsauren Silbers zum Wasser in der Zeit, so daß es nur bei lang anhaltender Einwirkung auflöslich ist, nicht aber unmittelbar bei der Bildung desselben.

§. 34. Was den dritten Punkt dieser Untersuchung betrifft (§. 13) so sind mir keine Substanzen bekannt, welche mit einem dieser beiden Reagentien vermischt die Wirkung stören oder vernichten könnten, das Ammonium allein ausgenommen, worin sich das salzsaure Silber sehr leicht und schnell auflösen läßt. So wie daher bei der Prüfung einer Flüssigkeit auf Salzsäure durch salpetersaures Silber, jedes freie, feste Laugensalz, wenn die Flüssigkeit dergleichen enthält, so wie die Schwefelsäure beseitiget werden muß, damit man sicher sei, daß der gebildete Niederschlag nur von der vorhandenen Salzsäure herrühre; so muß auch das vorhandene flüchtige Laugensalz aus der Flüssigkeit entfernt, oder gesättigt werden, um das mit der Salzsäure gebildete salzsaure Silber sichtbar, d. h. aufgelöst zu lassen.

Da die Salpetersäure nach meinen Versuchen das salzsaure Silber nicht aufzulösen vermag, so ist der Grund, warum salpetersaures Silber mit einem Ueberschuß an Säure bedeutend weniger empfindlich ist, als das neutrale, schwer einzusehen.

§. 35. Die Temperatur scheint keinen bedeutenden Einfluß auf die Empfindlichkeit dieser Reagentien zu haben, wenigstens ist dieses bei den verschiedenen Graden der mittlern Temperatur der Fall. Dasselbe gilt von der Zeit, indem die Wirkung dieser Reagentien bei jedem Grade der Verdünnung unmittelbar bei der Vermischung erfolgt. Zwar ist die Trübung (in den verdünntesten Auflösungen) nicht gleich anfangs so deutlich, als nach einiger Zeit; aber es rührt dieses hier nicht, wie bei andern Reagentien, daher, daß erst nach einiger Zeit die eigentliche Wirkung, oder das Produkt entsteht, sondern daher, daß das gebildete salzsaure Silber, welches anfangs in der ganzen Flüssigkeit gleichmäfsig zertheilt herum schwimmt, sich nach einiger Zeit senkt, d. h. die obere Schichten verläßt, und daher mehr zusammen tritt, und deutlicher sichtbar wird.

§. 36. Der oben (§. 16 u. 17) angegebene Nutzen und Gebrauch läßt sich bei den Reagentien, von denen wir eben handeln, sehr deutlich zeigen; denn es kann *Erstens*, wenn in einer auf Salzsäure durch salpetersaures Silber geprüften Flüssigkeit keine Wirkung erfolgt, die Abwesenheit der Salzsäure in so fern mit Bestimmtheit behauptet werden, als sie wenigstens kein $\frac{1}{1000000}$ *) der Flüssigkeit betragen kann.

*) Eigentlich nur $\frac{45}{1000000000}$, wenn von der Salzsäure und nicht vom Kochsalze die Bestimmung gegeben werden soll.

§. 37. Die Bedeutung dieser Bestimmung kann besonders durch die vor einiger Zeit entstandenen Streitigkeiten der Naturforscher, über die vermeintliche Erzeugung der Salzsäure im Wasser, wenn dieses der galvanischen Einwirkung ausgesetzt war, dargethan werden. Nach Davy's entscheidender Untersuchung rührt nämlich die Salzsäure, so wie jeder andere Stoff, welchen, nach galvanischer Einwirkung, reines Wasser zeigt, entweder von den organischen Körpern her, deren man sich als Leiter bedient, oder von den Gefäßen, worin das Wasser der galvanischen Action ausgesetzt wird, indem nach seinen Versuchen mit einer sehr mächtigen galvanischen Säule nicht nur das Glas, sondern mehrere feste Fossilien, worin das Wasser enthalten war, zersetzt wurden, so daß die Bestandtheile derselben an den entgegen gesetzten Polen in dem Wasser aufgelöst erschienen, während bei Anwendung von goldenen Gefäßen, zur Aufbewahrung des Wassers, es nach dem Versuche ebenso rein wie vorher war. Aber ich glaube nicht, daß man in jedem Falle eine solche Zersetzung der Gefäße annehmen darf, besonders dann nicht, wenn die scheinbare Erzeugung der Salzsäure durch eine schwache galvanische Säule bewirkt wird; wohl aber glaube ich annehmen zu dürfen, daß in diesem Falle das Wasser schon vor dem Versuche Salzsäure enthielt, aber in zu geringer Quantität, um reagiren zu können, bis durch die galvanische Einwir-

kung, indem ein Theil des Wassers in seine Bestandtheile zersetzt, und ein anderer mit den entwickelten Luftarten verflüchtigt wird, eine Art von Concentrirung in dem noch übrigen Wasser entstanden ist.

§. 38. Auch eine Beobachtung von Meyer (S. dessen angeführte Abhandlung S. 32) verdient hiernäher erörtert zu werden. M. fand nämlich, daß Wasser sowohl als Salpetersäure, welche ganz rein von Salzsäure waren, nach längerer Zeit und öfterm Oeffnen einen Gehalt dieser Säure zeigten. Er glaubt die Entstehung derselben weder durch thierische Ausdünstung, noch durch Einwirkung der atmosphärischen Luft genügend erklären zu können; vielmehr scheint es ihm nach einem Versuche, den er anführt, als ob das Licht als wirkende Ursache angenommen werden müsse. Ueber die Art und Weise, wie durch die Wirkung des Lichts auf reines Wasser Salzsäure erzeugt werden könne, wird jedoch nichts weiter gesagt. Gehlen wirft in einer Anmerkung die Frage auf: ob das Wasser auch früher wirklich rein war, oder ob es nicht Stoffe enthielt, „die zwar nicht geradezu auf Salzsäure reagiren, nach eingetretener Veränderung irgend einer Art es aber „thun könnten.“ Er meint daher, daß man auf das Wasser zu dergleichen Versuchen vorher den Galvanismus wirken lassen sollte, und beruft sich darauf, daß die Infusorien-Bildung selbst in zweimal destillirtem Wasser erfolgte. Aus einem Versuche, den ich im Sommer 1812 angestellt habe, glaube ich die Entstehung der Salzsäure von den in der atmosphärischen Luft enthaltenen organischen Stoffen herleiten zu

dürfen, welche, wenn auch nicht sogleich, doch durch die Veränderung, welche sie durch das Licht erleiden, auf Salzsäure reagiren. (Ueber Wirkung des Lichts S. 39.) Ich setzte nämlich zwei weiße Gläser mit reinem destillirten Wasser (was durch das Abziehen von destillirtem Wasser über Höllenstein gewonnen wurde) während der Monate Juli und August dem Sonnenlichte aus, nachdem ich die Oeffnung des einen mit einem Blatte feines Druckpapier, die des andern mit dichtem Flor verbunden hatte. Das Resultat war, daß das Wasser des letztern Glases deutlich auf Salzsäure reagirte, das des erstern, hingegen sich eben noch so rein wie vorher zeigte. Zugleich erschien auf dem Boden des letztern mit Flor umbundenen Glases, die sogenannte Priestleysche grüne Materie, wovon in dem erstern keine Spur sich zeigte. — Demnach könnte man annehmen, daß die erzeugte Salzsäure von den im Wasser enthaltenen organischen Stoffen (die durch den Flor, nicht aber durch das Papier aus der Luft in dasselbe gefallen sind) herrühre, welche, so wie durch das Licht, so auch durch galvanische Einwirkung dergestalt verändert werden, daß sie nunmehr auf Salzsäure zu reagiren im Stande sind.

§. 39. Wir kommen nun zu einem zweiten und noch viel wichtigern Gebrauche unserer Reagentien, zu dem Behufe nämlich, um die Quantität der Salzsäure (oder eines salpetersauren Salzes) in einer Mischung genau auszumitteln. Die Sache läßt sich am besten durch ein Beispiel deutlich machen. Gesetzt man wollte den Kochsalzgehalt irgend einer Mineralquelle bestimmen, so werden nach vorhergegangener

Neutralisation der enthaltenen kohlensauren Erden und Laugenfalze (am besten durch Salpetersäure), nach Verflüchtigung der Kohlensäure und nach Beseitigung der Schwefelsäure, die salpetersauren Silber-Auflösungen angewandt, und die Wirkung, welche von einer bestimmten Nummer dieses Silbersalpeters hervorgebracht wird, mit derjenigen verglichen, welche eben diese Nummer in den gebildeten Auflösungen des Kochsalzes erzeugt. Dadurch ist nun vorläufig bestimmt, mit welcher Nummer der Kochsalz-Auflösung, der zu untersuchende Brunnen, in Rücksicht der Wirkung auf salpetersaures Silber, am meisten übereinstimmt. Gesetzt ferner, es ergebe sich, daß dieses zwischen No. 3 und No. 4 wäre, d. h. die Reaktion des Brunnens auf salpetersaures Silber sei stärker als No. 4. und schwächer als No. 3, so versetzt man alsdann den Brunnen in verschiedenen Verhältnissen, (z. B. mit $\frac{1}{2}$ 1. 2. 3. u. s. w.) mit reinem Wasser bis er, wenn auch keine gleiche, so doch wenigstens keine stärkere Wirkung als No. 4 der Kochsalzauflösung hervorbringt, und verdünnt in eben diesen kleinen Verhältnissen die Kochsalz-Auflösung No. 3 mit Wasser, um ihre Wirkung der des Brunnens gleich zu machen. Dadurch erhält man nothwendig zwei Mischungen des Brunnens und der Kochsalz-Auflösung, welche ganz gleich wirken werden, und kann nun aus dem bekannten Verhältniß des Kochsalzes der Auflö- sung, den Kochsalzgehalt des Brunnens berechnen. Nehmen wir z. B. an, daß der Brunnen mit 7 Theilen Was- ser gemischt eben so wirke, wie die Kochsalz-Auflö-

sung No. 3 mit 5 Theilen Wasser verdünnt, so zeigte diefs $\frac{1}{6000}$ Kochsalz in dem verdünnten, folglich $\frac{1}{750}$ in dem unvermischten Brunnen selbst an. (D. h. in 16 Unzen 10,24 Gran). Bedenkt man nun, daß sowohl durch eine gleichmäfsig fortgesetzte Verdünnung der Brunnenmischung mit der (scheinbar) gleich wirkenden Nummer der Kochsalz-Auflösung bis zum Maximum der letztern (No. 6) als auch durch die Anwendung der verschiedenen Nummern des salpetersuern Silbers, die Uebereinstimmung in der Wirkung des Brunnens und der Kochsalz-Auflösung bis aufs äufserste verfolgt werden kann, so wird man leicht einsehen, daß durch dieses Verfahren, der Gehalt eines Brunnens an Kochsalz, wo nicht genauer, wie ich wohl behaupten möchte, doch gewifs eben so genau ausgemittelt werden kann, wie durch das Aussüfsen, Trocknen und Wiegen des gebildeten salzsauren Silbers. Daß auf diese Art auch der Gehalt eines andern salzsauren Salzes bestimmt werden kann, versteht sich wohl von selbst; wie aber zu verfahren sei, wenn zugleich mit dem Kochsalz ein oder mehrere andere salzsaure Salze im Brunnen enthalten sind, deren Gehalt bestimmt werden soll, kann hier nicht näher erörtert werden. Dagegen ist zu bemerken, daß die Gegenwart anderer salpetersaurer oder essigsaurer Salze, die Wirkung der salzsaueren auf salpetersaures Silber durchaus nicht verändern, wie es nothwendig der Fall sein muß, wenn aus der gleichen Wirkung der reinen Kochsalz-Auflösung und der eines Mineralbrunnens, welcher auch andere Salze enthält, auf gleiche Quantitäten Kochsalz geschlossen werden soll.

§. 42. Dafs dasselbe Verfahren auch umgekehrt, bei der Gehaltsbestimmung des in einer Mischung enthaltenen salpetersauren Silbers angewandt werden kann, ist klar; ob aber auch hievon ein so bedeutender praktischer Gebrauch wie bei der Bestimmung des Kochsalzgehaltes zu erwarten steht, ist freilich gegenwärtig nicht einzusehen: indessen könnte es bei der Untersuchung des Silbergehaltes unedler Metalle von Nutzen sein, besonders dann, wenn dieser Gehalt zu geringe wäre, um auf dem gewöhnlichen Wege mit Genauigkeit bestimmt werden zu können, wie etwa im käuflichen Blei. Dabei wären aber zur Vermeidung irriger Resultate manche Umstände zu berücksichtigen, deren Erörterung hier zu umständlich sein möchte, wozu sich aber in einem folgenden Hefte vielleicht ein schicklicherer Ort findet.

§. 41. Es ist oben (§. 17) angegeben worden, dafs die Gewichtsbestimmung durch Anwendung der Reagentien, besonders alsdann einen auffallenden Vortheil zeigt, wenn die reagirende Substanz zu geringe ist, um gewogen werden zu können. Zwar von der Untersuchung der Mineralbrunnen in Rücksicht ihres Kochsalzgehaltes, kann dieses nicht gelten, weil man hier in dem Verhältnifs, in welchem der Kochsalzgehalt geringe ist, eine gröfsere Quantität Wasser zu Untersuchung anwenden kann, wo man alsdann ein auf der Wage zu bestimmendes Gewicht von gebildetem salzsauerem Silber erhält, und dadurch in den Stand gesetzt wird, den Kochsalzgehalt darnach zu berechnen. Aber könnte es denn nicht Fälle geben, wo man

bei der **Untersuchung** auf eine bestimmte Quantität einer Flüssigkeit, etwa auf ein Pfund beschränkt ist? Wenn nun in diese das Verhältniß des Kochsalzes zur Auflösung $= 1 : 100000$ wäre, und daher 0,00768 Gr. betrüge (das Pfund $= 7680$ Gr. gesetzt), so könnte das in dieser Flüssigkeit gebildete salzsaure Silber unmöglich genau gewogen werden. Und es wäre in der That wünschenswerth, daß die Chemiker sich mehr als bisher gewöhnten, auch das quantitative Verhältniß derjenigen Substanzen zu bestimmen, die ihnen nur in kleinen Quantitäten zu Gebote stehen.

§. 42. Ein weiterer Nutzen der abgehandelten Reagentien wäre der, wenn durch sie der wahre Gehalt an Salzsäure, sowohl in andern salzsauren Salzen, als auch in der gewöhnlichen flüssigen Säure bestimmt werden könnte. Nämlich dadurch, daß in dem letztern Falle, nach vorher gegangener Sättigung mit **Natrum** *), ihre Wirkung auf salpetersaures Silber in der im §. 39. angegebenen Art mit der der verschiedenen Kochsalzauflösungen verglichen würde. Wenigstens wäre es interessant zu sehen, in wie fern diese Resultate der chemischen Action, mit denen, welche Kirwan aus dem gleichen specifischen Gewicht der mit **Natrum** neutralisirten Salzsäure und einer Kochsalz-Auflösung berechnet hat, übereinstimmend gefunden würden, oder nicht.

*) Ohne diese vorhergegangene Neutralisation kann man aus der gleichen Wirkung der Salzsäure und der Kochsalz-Auflösung nicht auf eine gleiche Quantität wirklicher Säure schließen, und zwar deshalb, weil die Wir-

kung der freien Salzsäure auf salpetersaures Silber verschieden von der gebundenen sein könnte, und wirklich zu sein scheint, indem dieselbe Quantität (nach Kirwan's Angaben von dem specifischen Gewicht) freye Säure nicht so viel mit Wasser verdünnt werden kann, als es der Fall ist, wenn sie an eine Basis gebunden ist.

§. 43. Zum Schlusse dieses Hauptstückes muß noch angeführt werden, daß erstens, so wie die Salzsäure entweder frei oder gebunden, und zwar ohne daß die Grundlage einen Unterschied macht, als Reagens auf Silber angewendet werden kann; eben so kann auch umgekehrt das Silber nicht bloß in Verbindung mit Salpetersäure gebraucht werden, sondern auch mit jeder andern, womit es ein auflösliches Salz bildet, wie z. B. mit Essigsäure, oder mit Schwefelsäure. Daß ich mich bei dieser Untersuchung vorzüglich und ausschließlich der salpetersauren Verbindung bediente, geschah deshalb, weil man diese ganz neutral erhalten, und auch durch die vollkommene Krystallisation derselben das Verhältniß zum Wasser genau ausmitteln kann, wovon das eine oder das andere bei den andern Verbindungen nicht zu erreichen ist. Auch können die angegebenen verschiedenen Mischungen dieses Salzes mit Wasser, so wie die des Kochsalzes und die der folgenden Reagentien, zu beliebigem Gebrauch bereitet und lange Zeit aufbewahrt werden, welches mit dem essigsauerem und schwefelsauerem Silber nicht der Fall sein würde, indem diese in ihrer Verbindung mit

Wasser durch **Einwirkung** des Lichts und der Luft leicht eine **Zersetzung** erleiden, so daß die Empfindlichkeit der **frisch** **bereiteten** Auflösungen nach einiger Zeit bedeutend **schwächer** gefunden wird. *) Der Grund aber, **warum** ich es wünschenswerth finde, die **bereiteten Mischungen** der Reagentien eine lange Zeit aufbewahren und gebrauchen zu können, ist nicht etwa bloß die **Rücksicht** auf die Mühe, oder gar die **Kosten**, welche ihre **Bereitung** macht, sondern vielmehr der höhere **Vortheil**, daß bei Anwendung derselben zu **verschiedenen** Untersuchungen, folglich zu **verschiedenen Zeiten**, ein möglichst gleichmäßiges Resultat erhalten werden kann.

*) Doch müssen auch die Auflösungen des salpetersauren Silbers vor der **Einwirkung** des Lichts geschützt werden, weil sonst eine **Zersetzung** und Ausscheidung an Silber erfolgt, und daher ebenfalls die Empfindlichkeit abnimmt. Auch müssen die Gläser, worin sie aufbewahrt sind, mit **Glasstöpseln** und nicht mit Pfropfen verschlossen sein, weil der Silbersalpeter durch den Pfropfen wie durch jede andere organische Substanz eine **Zersetzung** erleidet.

§. 44. Zweitens bemerke ich, daß den aufgestellten Grundsätzen gemäß, und um die Untersuchung nicht ohne Noth zu erschweren, immer nur von einem Reagens für ein bestimmtes Agens gehandelt werden soll, wozu, wenn es mehrere giebt, wie sich von selbst versteht, das empfindlichste, oder das am sichersten wirkende gewählt wird. So ist auch in diesem Hauptstück vorzüglich nur das salpetersaure Silber berück-

sichtigt worden, und das salpetersaure Quecksilber wäre ganz unerwähnt geblieben, wenn es nicht P f a f f als das empfindlichste Reagens angegeben hätte. Doch werden wir bei der Untersuchung der giftigen Metallsalze, besonders des praktischen Nutzens wegen, den es für die gerichtliche Chemie hat, von diesem Grundsatz nur von einem Reagens zu handeln, abweichen, und vielmehr alle untersuchen, welche irgend eine reagierende Kraft auf das zu prüfende Metallsalz ausüben.

Drittes Hauptstück.

Von der Schwefelsäure und der Baryterde, als wechselseitigen Reagentien.

§. 45. Auch diese Reagentien sind mit ausgezeichneter Sorgfalt von mehreren Chemikern, vorzüglich aber von Kirwan geprüft worden. Nach Bergmann *) werden 12 Gr. Glaubersalz in einer Kanne Wasser durch salzsauren Beryt sogleich getrübt. Dasselbe erfolgt bei 3 Gr. nach einigen Minuten, und selbst bei 1 Gran nach einigen Stunden. Da nun nach Bergmanns Berechnung der wahre Gehalt an Schwefelsäure im krystallisirten Glaubersalz $\frac{26}{100}$ beträgt, so wird durch das Barytsalz in verschiedenen Zeiten $\frac{26 \cdot 12}{4225000}$ $\frac{21 \cdot 3}{4225000}$ bis $\frac{26}{4225000}$ oder: $\frac{12}{152500}$ bis $\frac{3}{152500}$ bis $\frac{1}{152500}$ Schwefelsäure angezeigt.

*) a. a. S. 156.

§. 46. Nach Kirwan dagegen wird durch salzsauren Beryt $\frac{1}{910256}$ wahre Schwefelsäure angezeigt. Diese seine Angabe (rücksichtlich der freien Schwefelsäure) mit denen von Bergmann (rücksichtlich der gebundenen) vergleichend, schloß nun Kirwan, „dafs

„diese Probe viel weniger von der verbundenen, als
 „von der unverbundenen Säure entdeckt, und man
 „vielleicht auf diese Art die Verwandtschaft zu den
 „verschiedenen Grundlagen bestimmen könne.“
 Nachdem er nun ferner angegeben hat, daß essigsau-
 res Blei $\frac{1}{90990}$, salpetersaures Blei und salpeter- oder
 salzsauerer Strontian $\frac{1}{1000}$ und noch weniger wirkliche
 Schwefelsäure anzuzeigen vermögen, was bei den
 Quecksilber- und Kalksalzen nicht der Fall ist, so
 kömmt die in Rücksicht unserer gegenwärtigen Unter-
 suchung höchst merkwürdige, und für die große An-
 näherung jenes Chemikers an unsern Standpunkt auf-
 fallend sprechende Stelle vor. „Auf diese Art kön-
 „nen wir durch die allmähliche Anwendung von jenen
 „Proben ziemlich genau das Verhältniß der Vitriol-
 „säure in solchen Wassern bestimmen, welche es
 „nur allein und ungesättigt enthalten; und umgekehrt
 „durch ihre Wirkung können wir auch einige Vermu-
 „thung auf das Verhältniß der Substanzen machen,
 „welche es entdeckt. Diese Mittel wirken sicherlich
 „nach dem Grade ihrer Verdünnung mehr oder min-
 „der kräftig.“ Endlich stellt Kirwan, nachdem er
 vorher die Verschiedenheit mehrerer schwefelsauerer
 Salze in Rücksicht ihrer Wirkung auf diese verschie-
 denen Reagentien, namentlich des schwefelsauern Kalis,
 Natrums, Kalks (Selenit), Talks, Thons (Alaun), Eisens
 und Zinks angegeben hat, folgende Rangordnung der
 die Schwefelsäure anzeigenden Reagentien auf: salz-
 saure Schwererde, essigsaueres Blei, salzsauerer Stron-
 tian, salpetersauerer Strontian, salpetersaueres Silber

und Quecksilber, und salpeter- salz- und essigsaurer Kalk *). Aber wie kann man über die Empfindlichkeit der Reagentien etwas entscheiden, wenn man weder auf den verschiedenen Gehalt der Schwefelsäure in den angewandten Salzen, noch auf den der eigentlich reagierenden Substanz in den Reagentien (Baryt Bleioxyd u. s. w.), noch endlich auf den verschiedenen Grad der Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit dieses verschiedenen Niederschlags, die geringste Rücksicht nimmt?

§. 47. Ausser diesen Angaben ist mir nur noch eine von Pfaff über den Grad der Empfindlichkeit des Barytsalzes und des essigsaueren Bleies für die Schwefelsäure bekannt. Nach ihm wird nämlich $\frac{1}{100000}$ Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,850, durch Barytsalz noch angezeigt, essigsaueres Blei hingegen reagirt nur noch bei einer 18000fachen Verdünnung dieser Schwefelsäure **). Um inzwischen die Angaben von Kirwan und Pfaff vergleichen zu können, müssen wir den Gehalt der wirklichen Schwefelsäure in der von Pfaff angewandten berücksichtigen. Für das angegebene specifische Gewicht entspricht nach Kirwan's Tabelle ***)) 79,46 wirkliche Säure, demnach zeigt nach Pfaff das Barytsalz nur noch $\frac{1}{138560}$ und das essigsauere Blei nur noch $\frac{1}{22650}$ wirkliche Schwefelsäure an, während dieses nach den Angaben Kirwan's mit einer 6 bis 7mal geringeren Quantität der Fall ist.

*) a. a. O. S. 63 u. f. **) a. a. O. S. 508.

***)) Thomson's System der Chemie von Wolff Bd. 2, S. 18.

Die Angabe Gummi's, nach welcher eine gesättigte Auflösung von schwefelsauerem Kali, die Auflösung des Bleizuckers, worin $\frac{1}{2400}$ dieses Salzes, oder $\frac{1}{19000}$ Bleioxyd enthalten ist, noch anzeigt, lasse ich aus dem Grunde unberücksichtigt, weil Gummi mit dieser Bestimmung keineswegs das Minimum des Bleioxyds, welches von der Schwefelsäure noch entdeckt werden kann, angeben wollte. S. Schweigg. Journal für Chemie Bd. VI. S. 228.

§. 48. Was nun die von uns angestellten Untersuchungen betrifft, so wurden zum Behufe derselben verschiedene Auflösungen von salzsaurem Baryt und von schwefelsauerm Natrum, beide im krystallinischen Zustande,*) in der oben (§. 23 u. 24) angegebenen Art bereitet, so dafs No. 1. dieser Auflösungen $\frac{1}{10}$, No. 6. hingegen $\frac{1}{1000000}$ von dem Salze enthielt. Bei der wechselseitigen Einwirkung zeigte sich

- 1) dafs die Barytauflösung No. 1 — 2 von den Auflösungen des schwefelsauren Salzes No. 1 — 4 sofort, von No. 5 hingegen nach einiger Zeit getrübt werden,
- 2) dafs die Auflösungen N. 3 u. 4 noch deutlich mit dem Glaubersalz No. 1 — 4 (mit No. 4 erst nach einiger Zeit), aber nicht mehr mit No. 5 reagiren,
- 3) dafs No. 5 noch deutlich auf die Glaubersalzaufösungen No. 1 — 3 und dafs endlich
- 4) No. 6 noch deutlich auf die No. 1 u. 2 einwirkt.

*) Der Grund, warum ich diese beiden Salze im krystallinischen Zustande angewandt habe, ist kein anderer als der, den Gehalt der eigentlich reagirenden Sub-

stanzen (Schwefelsäure und Baryterde) genau bestimmen zu können. Bei unserer noch mangelhaften Kenntniss von der Rolle, welche das Krystallisations-Wasser bei den Salzen spielt, und bei dem einseitigen Verfahren, es quantitativ zu bestimmen, nämlich durch den Verlust, den die Salze beim Glühen erleiden, scheint mir das Verhältniss der beiden Bestandtheile weit sicherer bei dem vollkommen krystallisirten, als bei dem geglühten ausgemittelt werden zu können.

§. 49. Daraus gehen nun für die Empfindlichkeit dieser Reagentien folgende Resultate hervor:

- 1) Das Maximum der Verdünnung des Barytsalzes ist bis No 6 $\equiv 1 : 1,000,000$, wo es noch auf die Auflösung des Glaubersalzes wirkt, worin $\frac{1}{10}$ und selbst nur $\frac{1}{100}$ dieses Salzes enthalten ist.
- 2) Das Maximum der Verdünnung der Schwefelsäure ist jedoch nur bis No. 5 $\equiv \frac{1}{100,000}$, um noch das Barytsalz in einer Auflösung, worin es $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ beträgt, anzeigen zu können *).

*) Auf den Gehalt des eigentlich reagirenden Bestandtheils reducirt, würde das Minimum der Baryterde $\frac{62}{100000000}$ (nach Berzelius Bestimmung 61,852 Baryterde in 100 salzsauerm Baryt) das der Schwefelsäure $\frac{25}{100000000} = \frac{1}{4000000}$ (24,76 in 100 Th. krystallisirtes schwefelsaures Glaubersalz, ebenfalls nach Berzelius) sein, welche noch eine Wirkung hervorbringen können.

§. 50. So genau wie diese Resultate in Rücksicht der Verdünnung mit denen übereinstimmen, welche in dem zweiten Hauptstück aufgestellt worden sind, so sehr weichen sie in Hinsicht der bei der grössten Verdünnung des einen noch zulässigen Verdünnung des an-

dern Reagenss ab. Denn während bei den zuerst abgehandelten Reagentien die grösste Verdünnung des einen auch beinahe die grösste des andern zulässt (No. 5 Silberauflösung wirkt noch mit No. 5 Kochsalzauflösung, No. 6 der letzteren mit No. 5 der ersteren), so gestattet bei den gegenwärtig abgehandelten die verdünnteste Anflösung des einen Reagens nur eine Verdünnung bis No. 2 des andern *).

*) Es ist oben (in der Anmerkung zu §. 31) von dem Grunde die Rede gewesen, warum das eine Reagens empfindlicher auf das andere (Agens) als dieses auf jenes wirkt, d. h. warum das eine eine grössere Verdünnung als das andere gestattet, und er ist vorläufig dahin angegeben worden, weil das empfindlichere Reagens auch der kleinere Bestandtheil in dem gebildeten Product sei (die Salzsäure in dem salzsauerem Silber). Hier aber findet gerade das Gegentheil statt, denn die Schwefelsäure ist der kleinere Bestandtheil in dem gebildeten schwefelsauren Baryt, und dennoch erlaubt das Barytsalz eine grössere Verdünnung als das schwefelsauere. Wichtiger als dieses ist das in diesem Paragraphen angegebene abweichende Verhalten dieser Reagentien, von denen im vorhergegangenen Hauptstück abgehandelt, nach welchem nämlich die verdünnteste Auflösung des einen nur auf eine ziemlich gesättigte des andern Reagens einzuwirken im Stande ist. Vielleicht könnte man den Grund davon in dem bestimmten Grad der Auflöslichkeit des gebildeten schwefelsauren Baryts setzen, und z. B. annehmen, dass er in 100000 Theilen Wasser auflöslich sei, und dass daher, wenn das eine Reagens schon bis zu diesem Verhältniss (No. 5 oder 6) mit Wasser verdünnt ist, das andere Reagens nicht ebenfalls sehr

verdünnt sein darf, weil dann der gebildete schwefelsauere Baryt in einem solchen Verhältniß zur Wassermasse stehen würde, daß er nicht mehr unaufgelöst bleiben, d. h. [daß die Wirkung der Reagentien nicht mehr wahrnehmbar seyn könnte. Doch würde daraus das (auffallende) Resultat hervorgehen, daß das salzsauere Silber, weit unauflöslicher als das schwefelsauere Baryt sei.

§. 51. Was die sogenannte absolute Quantität dieser Reagentien betrifft, so finden wir bei ihnen allerdings ein anderes Verhalten, als bei denjenigen, von welchen im vorigen Hauptstück gehandelt worden ist; denn die Auflösung des schwefelsauren Salzes No. 5, welche in einer Quantität von einer halben bis zu einer ganzen Unze ganz deutlich auf die Barytsalz-Auflösungen (No. 1 u. 2) einwirkt, bringt in den bezeichneten kleinen Gläschen (d. h. in einer Quantität von weniger als einer Drachme) keine Trübung hervor. Aber dieses Resultat, anstatt der Ansicht von Pfaff und Jäger*) günstig zu sein, zeigt vielmehr, wie durchaus unsicher diese Bestimmung der absoluten Quantität sei; denn wenn in dem angegebenen Fall $\frac{3}{5000}$ Gran schwefelsaures Natrum (im Gehalt von einer Drachme der Auflösung N. 5) keine Reaction hervorbringen, sondern dies erst $1 \frac{2}{5} \text{ bis } 2 \frac{4}{10000}$ Gran (im Gehalt einer halben bis ganzen Unze) zu thun im Stande sind, so wird bei der Auflösung dieses Salzes N. 4, welche mit 2 — 4 Tropfen reagirt, $\frac{2 \text{ bis } 4}{10000} \text{ — } \frac{1 \text{ bis } 2}{5000}$ Gran vollkommen hinreichend gefunden werden. Aber selbst wenn diese absolute Quantität nur von der verdünntesten Auflö-

sung allein bestimmt werden sollte, würde sie nach den verschiedenen Auflösungen des reagirenden Barytsalzes verschieden ausfallen.

*) Gehlen's Journal für Chemie und Phys. B. 6. S. 300.

§. 52. In Rücksicht des zweiten Punktes dieser Untersuchungen ergibt sich, daß auch das Product dieser Wirkung, der schwefelsauere Baryt, weder im Wasser, noch in einer Auflösung dieser beiden Reagentien auflöslich sei *).

*) Siehe jedoch die Anmerkung zu §. 50.

§. 53. Was den dritten Punkt betrifft, so ist mir keine Substanz bekannt, welche die Wirkung dieser Reagentien hemmen, oder vernichten könnte. *)

*) Ich bemerke ein für allemal, daß ich gewöhnlich von den Substanzen, welche den Wirkungen der Reagentien entgegen sind, nur diejenigen namentlich anführe, durch welche die bestimmte Reaction, z. B. der Niederschlag oder die bestimmte Farbenerscheinung entweder gar nicht, oder sehr verändert erfolgt, diejenigen hingegen als hinreichend bekannt unerwähnt lasse, welche dadurch, daß sie mit dem einen Reagens eine ähnliche Wirkung, wie das andere (Agens) hervorbringen, die Anzeige des letztern unsicher machen. So ist z. B. bei der Wechselwirkung der Salzsäure und des Silberoxyds (§. 34) vorzüglich nur das Ammonium angeführt worden, weil es das gebildete salzsaure Silber aufgelöst halten, und daher die Wirkung dieser Reagentien aufheben oder eigentlich unsichtbar machen könnte. Daß auch kein Laugensalz und keine Schwefelsäure zugegen seyn darf, wurde

nur beiläufig erwähnt. In dem vorliegenden Falle hingegen ist mir keine solche hemmende Substanz bekannt, (wie das Ammonium beim salzsauerem Silber) daß aber, wenn diese Reagentien sichere Anzeigen geben sollen, in der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit keine Kohlensäure, kein freies Laugensalz, und auch keine Kleesäure zugegen seyn darf, so wie in dem auf Baryterde zu untersuchenden kein Blei- oder Strontiansalz u. s. w., versteht sich wohl von selbst.

§. 54. Der Gebrauch, den diese Reagentien gewähren, ist so wie bei den vorigen, dreifach. Es kann nämlich 1) mit Hilfe derselben die Abwesenheit eines dieser beiden Reagentien in irgend einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden, und zwar zeigt nach den aufgestellten Resultaten das Nichterfolgen irgend einer Trübung bei Anwendung der Barytsalz-Auflösung, daß in der Flüssigkeit nicht $\frac{1}{100000}$ Glaubersalz, oder $\frac{1}{400000}$ Schwefelsäure, und bei Anwendung der Glaubersalz-Auflösungen, daß kein $\frac{1}{1000000}$ salzsauerer Baryt, oder $\frac{62}{100000000}$ Baryterde enthalten ist.

§. 55. Es kann 2) mit diesen Reagentien wie oben, (§. 39) näher angegeben worden ist, der Gehalt an Schwefelsäure oder Baryterde in einer Auflösung mit der größten Genauigkeit bestimmt werden; daher diese Reagentien zur genauen quantitativen Bestimmung der in den Mineralquellen gewöhnlich vorhandenen schwefelsauren Salze anwendbar sind.

*) Es versteht sich wohl von selbst, daß vor Anwendung des salzsauren Baryts, um den Schwefelsäure-Gehalt irgend einer Mineralquelle auszumitteln, die vorhandene Kohlensäure beseitigt, und das enthaltene Laugensalz ge-

sättigt werden muß, weil diese Substanzen ebenfalls einen Niederschlag mit dem Barytsalz bewirken. Uebrigens ist hier beim Vergleichen der Wirkungen, welche die Berytsalz-Auflösungen in den Auflösungen des schwefelsauren Salzes und in dem Mineralwasser hervorbringen, auch die Zeit, welche dazu erfordert wird, zu berücksichtigen, wodurch die Quantität der Schwefelsäure zwar etwas schwieriger, als die der Salzsäure, aber um nichts weniger scharf und sicher bestimmt werden kann.

§. 56. Ein wichtiger Gebrauch wäre von diesen Reagentien 3) zu machen, wenn man durch dieselben den eigentlichen Gehalt an wirklicher Schwefelsäure in der flüssigen Säure (so wie in den andern schwefelsauren Salzen) auszumitteln suchte; was hier um so mehr von Nutzen seyn würde, als die Berechnung dieses Gehalts, welche Kirwan von der verschiedenen specifischen Schwere gegeben hat, doch nur auf die eigentliche Schwefelsäure, nicht aber auf das Vitriolöl angewendet werden kann; denn, auch angenommen, der Unterschied dieser beiden Präparate sei wirklich nur der, daß ersteres ein Schwefelsäure-Hydrot ist, letzteres hingegen außer diesem auch wasserfreie Schwefelsäure (Vogels rauchende Säure) enthält, so ist es doch klar, daß bei gleicher specifischer Schwere, das Vitriolöl dennoch mehr wirkliche Säure als die eigentliche Schwefelsäure haben muß, und zwar in demselben Grade mehr, als es mehr von dieser rauchenden Säure enthält; und da nun diese, wie es scheint, specifisch leichter als die flüssige Säure ist, so kann Vitriolöl, welches von einer bedeutend gerin-

gern specifischen Schwere ist, oft weit mehr wirkliche Säure enthalten, als die schwerere (eigentliche) Schwefelsäure.

§. 57. So wenig wie die Grundlage, womit die Schwefelsäure gebunden ist, einen Einfluss auf die Empfindlichkeit der letztern hat, so wenig kann man einen solchen der Säure zuschreiben, mit welcher die Baryterde verbunden ist; wenn aber nach Kirwan der salpetersauere Baryt weniger empfindlich, als der salzsauere ist, so hat dieß einzig und allein darin seinen Grund, daß das letztere Salz einen größern Gehalt an Baryterde hat, als das erstere; wie denn aus demselben Grunde das schwefelsaure Kali sich empfindlicher zeigen wird, als das krystallisirte schwefelsaure Natrum, und weniger empfindlich, als das getrocknete.

§. 58. Die oben angeführte Angabe Kirwan's, daß die freie Schwefelsäure empfindlicher sei, als die verbundene, fand ich bei meiner Untersuchung (im Juli 1813) allerdings bestätigt, ohne jedoch damals die Kirwan'sche Angabe gekannt zu haben; denn die Verdünnung der Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,75 konnte bis zum Verhältniß $= 1 : 1,000,000$ (No. 6) getrieben werden, und es erfolgte dennoch eine Reaction, sowohl mit dem Barytsalz No. 1, als auch sogar mit dem No. 2; da hingegen, wie angegeben worden ist, die Auflösung des schwefelsauren Natrums höchstens noch bei einer 100,000fachen Verdünnung (No. 5) wirksam ist; so daß, da nach Kirwan's Bestimmung dem spec. Gewicht der angewand-

ten Schwefelsäure der Gehalt von $\frac{71}{100}$ Schwefelsäure entspricht, der Gehalt an wirklicher Säure bei No. 5 $\frac{71}{100000000}$, bei No. 5 des schwefelsauren Nasrums hingegen beinahe $\frac{1}{400000}$ *) beträgt: wobei denn freilich der Unterschied zu unbedeutend und die Richtigkeit der Bestimmungen des Gehalts an wirklicher Säure zu wenig bewiesen ist, als daß man daraus wichtige Schlüsse ziehen könnte; am wenigsten aber kann daraus die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu verschiedenen Grundlagen bestimmt werden, wie Kirwan meint, denn es deutet vielmehr die grössere Empfindlichkeit der freien, als der gebundenen Schwefelsäure einzig und allein dahin, daß ausser der Verwandtschaft der Baryterde zu der verbundenen Salzsäure, welche der Verwandtschaft der Schwefelsäure zur Baryterde entgegenwirkt, bei der gebundenen Schwefelsäure auch noch die Verwandtschaft derselben zur (verbundenen) Grundlage hinzukömmt, und so ihre reagirende Kraft auf den Baryt schwächt. Uebrigens darf man an der grösseren Empfindlichkeit der freien Schwefelsäure auch noch zweifeln, und aus dem aufgestellten abweichenden Resultat vielmehr vermuthen, die Schwefelsäure enthielte eben darum mehr wirkliche Säure (als Kirwan berechnet hat), weil sie eine grössere Verdünnung als das schwefelsaure Salz zulässt.

*) Bei der Anwendung der freien Schwefelsäure muß bemerkt werden, daß weil der schwefelsauere Baryt sich in derselben in geringem Grade auflöst, man entweder hinreichend verdünnte Schwefelsäure nehmen muß

(die nemlich wenigstens das tausendfache an Wasser enthält), oder aber auf der andern Seite das Barytsalz nicht sehr verdünnen darf (so dafs es höchstens in 1000 Theilen Wasser aufgelöst wird) damit man nicht aus der nicht erfolgten Wirkung irrigerweise auf die Abwesenheit eines dieser Reagentien schliesse.

§. 59. Ob nun gleich dem oben angegebenen Plane nach, nur von einer reagirenden Substanz gehandelt werden soll, so glaube ich doch vorläufig folgendes aus meinen Versuchen über die reagirende Kraft des essigsaueren und salpetersaueren Bleies nicht verschweigen zu dürfen. Anfangs schien nemlich aus diesen Versuchen hervorzugehen, dafs die Schwefelsäure weit empfindlicher auf das essigsauere Blei, als auf den salzsaueren Baryt wirke; indem das essigsauere Blei nicht nur die Schwefelsäure in der Glaubersalzauflösung No. 6 anzeigte (was das Barytsalz, wie wir gesehen haben, nicht im Stande ist), sondern es ist auch die bewirkte Trübung, welche es mit dieser Nummer hervorbringt, weit stärker als die, welche das Barytsalz mit No. 5 und selbst mit No. 4 der Glaubersalzauflösung bewirkt. Doch erkannte ich bald, dafs diese Trübung nicht von der Schwefelsäure, sondern vielmehr von der Kohlensäure herrühre, welche in dem destilirten Wasser, womit die Auflösungen des Glaubersalzes bereitet werden, zugegen ist, und dafs daher, wenn man sich der Bleisalze bedienen will, man sie mit einem Ueberschuß an Säure (zur Auflösung des gebildeten Kohlensaueren Bleies) anwenden mufs *). Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der bedeu-

tende Unterschied in Rücksicht der Empfindlichkeit, welche Kirwan zwischen dem essigsauren und salpetersauren Blei aufstellt, von der Wirkung der Kohlensäure mit herrühre, denn wenn auch das angewandte essigsaure Blei eben so wenig neutral war, als das salpetersaure, (welches gewöhnlich einen bedeutenden Ueberschuß an freyer Säure hat), so übt doch die überschüssige Essigsäure eine weit schwächere auflösende Kraft auf das gebildete Kohlensaure Blei aus, als der Ueberschuß an Salpetersäure in der letzteren Verbindung.

*) Wie sehr empfindlich das essigsaure Blei auf die Kohlensäure wirkt ist von Pfaff (a. a. O. S. 508.) zuerst angegeben worden.

Ueber die Empfindlichkeit der Bleisalze für die Schwefelsäure so wie umgekehrt über die der letztern für die Bleisalze, wird in einem folgenden Hauptstück die Rede seyn.

Viertes Hauptstück.

Von der Kleesäure und der Kalkerde.

§. 60. Auch diese Reagentien sind so wie die bisher abgehandelten ihres Gebrauches wegen zur Prüfung der Mineralquellen (auf Kalkerde) näher untersucht worden. Nach Bergmann zeigt die Kleesäure die Kalkerde schon an, wenn diese auch nur $\frac{1}{42250}$ der Auflösung beträgt *). Nach Fourcroy reagirt diese Säure wenn die Kalkerde $\frac{1}{4213}$ der Flüssigkeit beträgt **).

*) a. a. O. S. 154.

**) Kirwan a. a. O.

§. 61. Die Versuche welche ich über diese Reagentien mit der, nach der angegebenen Art (§. 23. u. 24) bereiteten Auflösungen von salzsaueren Kalk und Kleesalz (saurem Kleesaurem Kali) angestellt habe, geben folgende Resultate:

- 1) die Auflösung der salzsauren Kalkerde No. 1 — 5. ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100000}$ dieses Salzes enthaltend) wirkten auf die Auflösungen des Kleesalzes No. 1 — 4 ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{10000}$ dieses Salzes enthaltend). Eine fortgesetzte Verdünnung des Kalksalzes (No. 6.) ist ohne Wirkung,

2) die Kleesalzauflösung No. 5. reagirt mit keiner Auflösung des salzsauerem Kalks.

Demnach ist das Minimum des salzsauerem Kalks $\frac{1}{100000}$ der Auflösung, wenn noch mit einer Auflösung welche $\frac{1}{10000}$ Kleesalz enthält eine Reaction hervorgebracht werden soll, und eben so ist umgekehrt $\frac{1}{10000}$ der Flüssigkeit das Minimum des Kleesalzes, welches noch auf $\frac{1}{100000}$ Kalksalz einwirkt. Uebrigens verdient hier besonders Berücksichtigung, was wir über die zur Reaction erforderliche Zeit (§. 15.) angegeben haben, wie aus dem folgenden (§. 66.) hervorgehet.

Auf die eigentlich reagirenden Substanzen bezogen würde das Minimum der Kalkerde $\frac{51}{10000000}$ (nach Berzelius ist der Gehalt an Kalkerde in 100 Theilen vollkommen wasserfreien salzsauren Kalk 51,117). (Da jedoch das von mir angewandte Salz keinesweges ganz wasserfrei war, so könnte das Minimum der Kalkerde noch um ein bedeutendes vermindert werden), und das Minimum von Kleesäure $\frac{61}{1000000}$ betragen. (Nach Berzelius sind 61,59 Kleesäure in 100 Theilen des saueren Kleesauern Kalis.

§. 62. Dafs auch bei diesen Reagentien die Menge welche von den verdünnten Auflösungen zum Versuche genommen werden (absolute Quantität) nicht ohne Einfluß sowohl in Rücksicht der Zeit, welche zur Hervorbringung der Erscheinung erfordert wird, als in Rücksicht der Deutlichkeit der Wirkung sein wird, versteht sich von selbst.

§. 63. Dafs das Product der Wirkung dieser Reagentien, der kleesaure Kalk weder im Wasser noch in diesen Reagentien auflöslich sei, ergiebt sich aus den

aufgestellten Resultaten, besonders daraus, daß die verdünnteste Auflösung des einen Reagens, auf die concentrirten des andern (des Agens) ohne Rücksicht auf die angewandte Quantität reagiren kann.

§. 64. Beinahe alle Säuren, vorzüglich aber die sogenannten mineralischen, vernichten dadurch die Wirkung dieser Reagentien daß sie das Product derselben, nemlich den kleesauern Kalk leicht auflösen, man muß daher vor Anwendung derselben die freien Säuren in den Auflösungen sättigen.

§. 65. Die Verschiedenheit in der gewöhnlich herrschenden Temperatur, scheint zwar keinen Einfluß auf die Wirksamkeit dieser Reagentien zu haben, bei bedeutend höhern Wärmegraden aber, etwan beim Kochpunkt des Wassers könnte die reagirende Kraft vermehrt und beschleunigt werden *).

*) Ich habe jedoch hierüber keinen Versuch angestellt, sondern gebe es als bloße Vermuthung. Dasselbe glaube ich von den im vorigen Hauptstück abgehandelten Reagentien vermuthen zu dürfen, während ich mich für berechtigt halte, bei der Salzsäure und dem Silberoxyd das Gegentheil, die Hemmung und Schwächung der Wirksamkeit anzunehmen, indem bei einer so hohen Temperatur das gebildete salzsauere Silber um ein bedeutendes auflöslicher werden könnte, was mir beim kleesauern Kalk und schwefelsauern Baryt nicht der Fall zu sein scheint.

§. 66. Besonders deutlich tritt bei diesen Reagentien der Einfluß hervor, den die Zeit auf ihre Wirksamkeit hat. So bewirkt die Auflösung des salzsauern Kalks No. 5. selbst mit Kleesalz No. 1. erst nach vielen

Stunden eine Trübung und Präcipitation. Dasselbe ist beim Kalksalz No. 4. der Fall, wenn es auf das Kleesalz No. 4 einwirkt, mit dem Kleesalz No. 3. hingegen erfolgt die Trübung nach wenigen Minuten, mit No. 2. nach einigen Sekunden und mit No. 1. sogleich beim Vermischen. Umgekehrt bringt die Kleesalzauflösung No. 4. mit der Kalkauflösung No. 3. in kaum einer Minute, mit No. 2. nach einigen Sekunden, mit No. 1. hingegen sofort einen Niederschlag hervor *).

*) Es versteht sich von selbst, daß diese Zeitbestimmungen da sie von der herrschenden Temperatur und andern Umständen abhängen, keinesweges zur Richtschnur für andere Versuche dienen können.

§ 67. Was den Gebrauch dieser Reagentien betrifft, so gehet aus den, im §. 61. aufgestellten Bestimmungen hervor, daß das Ausbleiben aller Wirkung bei Anwendung des Kleesalzes die Abwesenheit der Kalkerde bis zu $\frac{1}{100000}$ oder eigentlich $\frac{51}{10000000}$ der zu prüfende Flüssigkeit darthut, und umgekehrt, die Unwirksamkeit des Kalksalzes zeigt an, daß kein $\frac{61}{1000000}$ Kleesäure enthalten ist.

§. 68. Auch sind diese Reagentien brauchbar zur Ausmittelung des quantitativen Verhältnisses der in einer Flüssigkeit enthaltenen Kalkerde oder Kleesäure nach der §. 39. gegebenen Vorschrift, und es kann z. B. durch sie der Kalkerdegehalt der Mineralquellen bestimmt werden. Doch möchte hier aus dem Grunde ein genaues Resultat schwer zu erhalten sein, weil der Unterschied in der Wirkung zwischen zwei auf einan.

der folgenden Nummern der Auflösungen, nicht sowohl durch eine bedeutend verschiedene Quantität des gebildeten Niederschlags sich darstellt, wie es bei der Salzsäure und dem Silberoxyd und zum Theil auch bei der Schwefelsäure und der Baryterde der Fall ist, sodaß man bei fortgesetzter Verdünnung der bestimmten Auflösung des Reagens und des Mineralwassers, leicht Mischungen gleicher Wirkungen erhalten kann, sondern vielmehr durch die verschiedene Zeit in welcher die Trübung und Präcipitation des gebildeten klee-sauren Kalks erfolgt.

Fünftes Hauptstück.

*Von den Säuren und einigen Pflanzenfarben
als wechselseitigen Reagentien.*

§. 69. **D**ie Wirkung der Säuren auf mehrere Pflanzenfarben gehören zu denjenigen Erscheinungen, welche man in Ansehung der Reagentien zu allererst beobachtet hat. Dafs der Veilchensyrup durch eine Säure roth gefärbt werde; war früher bekannt. Im Jahr 1663 machte R. Boyle auf die Veränderungen aufmerksam, welche sowohl durch Laugensalze, als auch durch Säuren auf den Saft von Veilchen und Kornblumen und auf das mit Brasilienholz oder Cochenille gefärbte Wasser hervorgebracht wird. Im Jahr 1699 bedienten sich Regis und Didier der Tinctur der Malvenblüthe und Burllet im Jahre 1707 der Tinctur der Damascener-Rose.

*) Bergmann a. a. o. 8, 118 u. f.

§. 70. In der Folge ist von den Chemikern bald die eine bald die andere Pflanzenfarbe als das empfindlichste Reagens für die Säuren und die Laugensalze gewählt

worden: aus Gründen, welche wir in der Folge angeben werden, wollen wir zuvörderst nur die Empfindlichkeit der Lakmustinctur abhandeln, und in dieser Hinsicht theils die Beobachtungen Anderer anführen, theils auch die eigenen Untersuchungen darlegen.

I.

Von der Empfindlichkeit der Lakmustinctur für die Schwefelsäure.

§. 71. Bei der von Bergmann über die Kraft der Säuren (und Laugensalze) hinsichtlich der Veränderung der Pflanzenfarben angestellten Versuchen ging unter andern hervor, daß 1.) ein Gran der stärksten Vitriolsäure 172300 Gr. einer völlig blauen Lakmus- (Sonnenblumen) Tinctur sichtbar roth färbt, und daß 2.) dasselbe bei dem Lakmuspapier erfolgt, wenn es in Wasser gebracht wird, worin $\frac{1}{3521}$ Schwefelsäure enthalten ist.

Diese beiden Resultate scheinen sich offenbar zu widersprechen; denn, indem ein Gran Schwefelsäure zu 172300 Gr. Lakmustinctur gethan wird, so wird diese Säure eben mit 172300 Gr. Wasser verdünnt, und wenn sie da noch die Tinctur zu röthen vermag, so reagirt sie nicht nur im Verhältniß $= 1:3521$, sondern auch noch in dem $= 1:172300$. Man müßte denn annehmen, daß die angewandte Lakmustinctur in Verhältniß $= 172300:3521$ empfindlicher wirkt, als das von Bergmann gebrauchte Lakmuspapier, welches nicht unwahrscheinlich ist, wie wir in der Folge sehen werden.

*) a. a. O. S. 147.

§. 72. Nach Kirwan kann auch bei einem geringern Gehalt von Schwefelsäure als $\frac{1}{3500}$ das Lakmuspapier vom Wasser geröthet werden, wenn es entweder lange im Wasser gelegen hat oder dieses erhitzt worden ist. Doch würde es nicht mehr wirken, wenn die Schwefelsäure nur $\frac{1}{12000}$ betrüge. Nach seinen eigenen Versuchen fällt die Gränze bis zu welcher die Schwefelsäure verdünnt sein kann um Röthung des Lakmuspapiers zu bewirken, zwischen $\frac{1}{922}$ und $\frac{1}{14093}$ *).

*) Kirwan gofs nemlich 1,38 Gran Schwefelsäure vom specif. Gew. = 1,844 zu 1000 Gran Wasser, und berechnete als den Gehalt an wahrer Schwefelsäure in diesem 1,38 Gran 1,08606 Gr., darnach war das Verhältniß der Schwefelsäure zum Wasser = 1:922 Als er nun aber 7 Gran dieser verdünnten Säure mit 100 Gran Wasser mischte, wodurch das Verhältniß = 1:14093 entstand, wurde das Lakmuspapier nicht mehr geröthet.

S. a. a. O. S. 40.

§. 73. In der schon oft erwähnten Abhandlung hat auch Pfaff die Empfindlichkeit der Schwefelsäure zu bestimmen gesucht und zwar dahin, daß sie vom specifischen Gewicht 1,850 noch bei einer 36000fachen Verdünnung auf Lakmuspapier einwirkt.

*) a. a. O. S. 508.

§. 74. Ob noch sonst jemand über den Grad der Empfindlichkeit der Schwefelsäure Versuche angestellt hat, weiß ich nicht, wenn es geschehen ist, so zweifle ich nicht, daß die erhaltenen Resultate eben so wenig

mit den aufgestellten übereinsimmen werden, als diese, wie wir gesehen haben, unter sich übereinstimmen.

Der Grund dieser (nothwendigen) Abweichung aber ist der, daß man die reagirende Kraft der Säure in Beziehung auf die Pflanzenfarben nicht unter gleichen Umständen untersuchte.

§. 75. Man hat nemlich die Empfindlichkeit der Säuren auf Pflanzenfarben, eben so wie die der andern Reagentien, z. B. der Salzsäure für das Silberoxyd, oder der Schwefelsäure auf Baryterde zu bestimmen gesucht, und so wie man bei diesen den Grad der Sättigung oder Verdünnung des Agens, des salpetersauren Silbers, oder des salzsaureren Baryts, ganz unberücksichtigt liefs, so glaubte man es auch in Rücksicht der angewandten Pflanzenfarben thun zu können. Ein solches Verfahren aber ist durchaus falsch: denn bei den übrigen Reagentien besteht die Wirkung in einer Verbindung derselben (oder je eines ihrer Bestandtheile), und wird durch das Niederschlagen eben dieser unlöslichen Verbindung sichtbar. Es ist daher gleichviel ob z. B. der verdünnten Salzsäure gerade nur so viel salpetersaures Silber gereicht wird, als zur Sättigung derselben mit Silberoxyd nöthig ist, oder auch weit mehr, denn immer wird sich dieses Product bilden, und, wenn es nur nicht in Ueberschuß des salpetersauren Silbers auflöslich ist, so wird es auch wahrgenommen werden können. Was nun aber die reagirende Kraft der Säuren auf die Pflanzenfarben betrifft, so kennen wir freilich das Wesen dieser Erscheinung noch nicht, aber was auch der Grund derselben sei, so ist

doch so viel gewiss, daß die verdünnte oder gesättigte Auflösung der Pflanzenfarben gar sehr berücksichtigt werden muß, wenn der Grad der Verdünnung einer Säure ausgemittelt werden soll, bei welchem eben noch eine deutliche Reaction Statt findet, und daß daher, wenn bei der bisherigen Untersuchung, mit der in einem bestimmten Verhältniß verdünnten Säure das eine- mal eine hundertmal weniger Färbestoff enthaltende Auflösung in Wechselwirkung gebracht wird, als ein anderesmal, natürlich die Resultate sehr abweichend sein müssen; denn wenn die erhaltene Säure eben noch hinreichend war, um in dem ersteren Fall eine Röthung zu bewirken, so konnte sie unmöglich auch in dem zweiten Fall bei einer 100mal größeren Quantität hinreichend sein; oder, welches dasselbe ist, es konnte die bewirkte Röthung durch die 100mal gesättigtere blaue Farbe nicht wahrgenommen werden. Und hier ist es, wo am deutlichsten dargethan werden kann, wie wichtig und nothwendig es sei, nicht nur die Verdünnung des einen, sondern auch die des andern Reagens genau zu berücksichtigen *).

*) In Rücksicht der Lakmstinctur findet man doch noch dann und wann eine Angabe, die den bestimmten Grad der Sättigung derselben andeuten soll. Bergmann z. B. giebt an, daß man den gegen das Licht violett erscheinenden Lakmusaufguß so lange mit Wasser verdünnen soll, bis diese Röthe verschwindet, und das Wasser rein blau ist; „dann ist es geschickt den kleinsten Theil einer Säure zu entdecken“ (a. a. O. S. 147) Kirwan sagt bei Gelegenheit der Prüfung der Kohlensäure auf Lakmstinctur: „diese Versuche müssen mit

einem Aufguss von Lakmus angestellt werden, der so weit verdünnt ist, daß er fast ganz farbenlos und in Röhren von höchstens einem halben Zoll im Durchmesser eingeschlossen ist, und die Mischungen müssen in dem Verhältnisse von der Hälfte eines jeden oder etwas mehr oder weniger, nach der Menge der fixen Luft angestellt werden.“ (A. a. O. S. 36. Anmerkung.) Was hingegen das Lakmuspapier betrifft, so scheint man es als ein immer gleiches Präparat angesehen zu haben, (ob es gleich nach der verschiedenen Bereitungsart auch sehr verschieden in Rücksicht der Empfindlichkeit auf Säuren sein muß), welches immer als weniger empfindlich wie die Lakmustinctur befunden worden ist.

§. 76. Ehe ich daher zur Untersuchung der Reagentien schrit, suchte ich zuvörderst ein bestimmtes Verhältniß zwischen der färbenden Substanz und dem Wasser (der Auflösung) auszumitteln. Ich wählte dazu den Lakmus, aufser andern Gründen schon deshalb weil dieses künstliche Product auch weit mehr zu einem solchen Verhältnisse sich eignet als die natürlichen färbenden Substanzen). Unter mehreren nicht unwichtigen Resultaten, welche ich an einem andern Orte bekannt machen werde, ergab sich auch aus dieser Untersuchung folgendes:

- 1) der Färbestoff des Lakmus ist in 25 Theilen Wasser auflöslich, d. h. die möglichst gesättigte Lakmustinctur hat $\frac{1}{25}$ Färbestoff (und andere im Wasser auflösbare Substanzen) aufgelöst *).
- 2) die verschiedene Beschaffenheit des Lakmus hat zwar einen grossen Einfluss hinsichtlich der zur Sättigung einer bestimmten Menge Wasser erfor-

derlichen Quantität, keinesweges aber hinsichtlich des Grades dieser Sättigung selbst, so daß bei einer hinreichenden (überflüssigen) Quantität desselben immer eine gleiche Tinctur nach dem aufgestellten Verhältniß erhalten wird **).

*) Dieses Verhältniß wurde nach dem bei der Untersuchung der Auflöslichkeit des weissen Arseniks von mir befolgten Verfahrens ausgemittelt, welches ich für diese und ähnliche Fälle, aus Gründen, deren Erörterung mich zu sehr von dem vorliegenden Gegenstand abziehen würde, als das sicherste und die genauesten Resultate gebende anerkennen muß; nemlich dadurch daß eine bestimmte (abgewogene) Quantität der vollkommen gesättigten Tinctur verdampft, und das Gewicht des erhaltenen trockenen Rückstands bestimmt worden ist. Nun enthält zwar dieser Rückstand ausser dem Pigment auch noch das freie Laugensalz und überhaupt die im Wasser auflöslichen Salze, welche in dem Lakmus mehr oder weniger enthalten sind; dennoch fand ich in dem von mir untersuchten viererlei Lakmusarten dieses Verhältniß nicht sehr bedeutend abweichend, nemlich den Rückstand zwischen $\frac{1}{21}$ und $\frac{1}{27}$ der Tinctur, so daß das angegebene Verhältniß als das Mittel der verschiedenen Resultate anzusehen ist. Daß demnach auf diese Bestimmung kein großes Gewicht zu legen ist, versteht sich wohl von selbst, so wie daß die aufzustellenden Resultate über die reagirende Kraft des Lakmus keinesweges davon abhängig sind, sondern nur in jedem Falle eine vollkommene Sättigung der Tinctur voraussetzen.

**) Die Tinctur wird dadurch bereitet, daß ein Theil gepulverter Lakmus mit 2 oder 4 Theilen destillirtes Wasser übergossen und bei wiederholtem Umrühren

24 Stunden digerirt wird. Die dadurch gebildete gesättigte Tinctur muß dann durch ein Filtrum von 3 bis 4fachen Druckpapier durchgeseiht werden, weil durch das einfache Papier, auch ein Theil des Unaufgelösten mit durchgeht, welches sich oft erst nach mehreren Tagen als ein grünliches Pulver aus der Tinctur niederschlägt.

§. 77. Zu den anzustellenden Versuchen über die Empfindlichkeit dieser Reagentien, wurden erstens Mischungen aus der Tinctur und Wasser bereitet, und zwar wurde ein Theil der gesättigten Tinctur (welche mit No. 1. bezeichneth ist) mit 9 Theilen Wasser vermischt; und aus dieser Mischung ($= 1 : 10$), welche wir No. 2. nennen wollen, wurde weiterhin eine andere Mischung No. 3. ($= 1 : 100$) auf ähnliche Weise eine noch verdünntere No. 4. ($= 1 : 1000$) bereitet. Noch weiter fortzufahren ging nicht an; denn die Mischung No. 4., welche noch deutlich blau ist, giebt selbst nur mit gleichen Theilen Wasser vermischt, keine deutliche Färbung mehr zu erkennen. In Rücksicht der Farbe dieser verschiedenen Mischungen war übrigens zu bemerken, daß so wohl Tinctur No. 1. als 2. in der Mitte und gegen das Licht gehalten violetroth, an den Wänden der Gefäße aber blau erscheinen, No. 3. und noch mehr No. 4. hingegen eine reine blaue Farbe darstellen.

§. 78. Um nun auch zweitens Lakmuspapier von verschiedenem Grade der Empfindlichkeit zu bereiten, bestrich ich feines weißes Velinpapier sowohl mit der (unvermischten) Tinctur (No. 1.) selbst, als auch mit

einer durch 4 Theile Wasser verdünnten Mischueg und indem ich dieses ein oder mehrmal that, erhielt ich folgende Arten von Papiere: No. 1. von dunkelviolet-blauer Farbe durch dreimaliges Bestreichen mit der unverdünnten Tinctur selbst, No. 2., von gleicher aber hellerer Farbe durch ein ähnliches zweimaliges Bestreichen; No. 3. von gleicher noch hellerer Farbe durch ein ähnliches dreimaliges Bestreichen; No. 4. von violeter Farbe durch dreimaliges Bestreichen mit der verdünnten Tinctur; No. 5., von violetrother Farbe durch ein ähnliches zweimaliges Bestreichen, No. 6. von violetrother Farbe, mit starkem vorhersehenden Roth (Lila), durch einmaliges Bestreichen mit derselben Mischung.

Das Wesentlichste worauf es bei der Bereitung des Lakmuspapieres ankömmt, ist die Gleichmäßigkeit desselben, und ich hoffe diese dadurch erreicht zu haben, daß ich erstens nicht, wie es von Bergmann vorgeschrieben ist und allgemein befolgt wird, die Tinctur mit Stärke vermischte, wodurch offenbar die Empfindlichkeit für Säuren und zwar nach der verschiedenen Quantität der Stärke, auch in verschiedenem Grade geschwächt wird, und daß ich zweitens das Papier weder in die Lakmustinctur eintauchte, noch auch mit derselben digerirte, sondern das Bestreichen vermittelst eines Pinsels vorzog. wobei ich die Vorsicht beobachtete, daß ich das Papier nur auf einer Seite bestrich und es nach dem Bestreichen zum Behuf des Trocknens und Abfließens der überflüssigen Flüssigkeit an einem Ende aufhing. Auen das Velinpapier ist nicht ohne Absicht gewählt worden.

§. 79. Sodann wurden auch drittens Mischungen von Schwefelsäure (von einem specifischen Gewicht

= 1,836) und Wasser in dem bekannten Veshältniß
bereitet, so daß in No. 1. $\frac{1}{10}$ in No. 2. $\frac{1}{100}$ bis in No.
5. $\frac{1}{100000}$ Schwefelsäure enthalten war.

§. 80. Bei dem Versuchen, die ich nach diesen
Vorarbeiten anstellte, ergab sich:

- 1) Schwefelsäure No. 1. ist vermögend 20 — 30 Theile der Tinctur No. 1 vollkommen roth zu färben; bei 40 — 50 Theilen hingegen erscheint schon die violette Farbe, und bei 80 — 100 fällt die Röthung beinahe ganz weg, und die vermischte Tinctur ist, besonders nach einiger Zeit, von derselben Farbe als die unvermischte Tinctur No. 1. *) Bei den übrigen Tincturen hingegen selbst bei der No. 2. sind wenige Tropfen von dieser Schwefelsäure hinreichend eine vollkommene Röthung in einer grossen Quantität zu bewirken. So z. B. vermag ein einziger Tropfen 2 Drachmen von Tinctur No. 2, 10 — 15 Drachmen von Tinctur No. 3. und mehr als 100 von der No. 4. zuröthen, welches der oben aufgestellten Bestimmung Bergmanns, daß 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure noch 172300 Theile blaue Lakmustinctur zu röthen vermag, ziemlich entspricht; wenn man nämlich für concentrirte Schwefelsäure eine zehnmal grössere Quantität Lakmustinctur (No. 4) als für die Schwefelsäure No. 1. berechnet, und auch bei der von Bergmann angewandten Tinctur eine noch etwas grössere Verdünnung als bis No. 4. voraussetzt.

- 2) Schwefelsäure No. 2. kann 2 Theile der Tinctur No. 1. vollkommen röthen; bei 4 — 6 Theilen hingegen stellt sich die frühere Farbe wieder her. Fünf Tropfen dieser Säure sind hinreichend mehr als eine Drachme von der Tinctur No. 2. und 12 Drachmen von Tinctur No. 3. vollkommen zu röthen.
- 3) Schwefelsäure No. 3. färbt kaum noch $\frac{1}{5}$ der Tinctur No. 1. vollkommen roth: bei der doppelten Quantität der letzteren aber wird die frühere Farbe wieder hergestellt. Von der Tinctur No. 2. werden 3 Theile stark geröthet, und von der No. 3. mehr als 30 Theile.
- 4) Schwefelsäure No. 4. kann in der Quantität von einer Drachme nicht mehr als 1 — 2 Tropfen der Tinctur No. 1. röthen, bei 4 — 6 Tropfen aber fällt die Röthung weg. Fünf Theile dieser Säure bringen mit einem Theile der Tinctur No. 2. noch eine violet rothe und erst 7. Theile eine vollkommen (gelb) rothe Farbe hervor. Dagegen ist schon ein Theil dieser Säure hinreichend, um 7. Theile von der Tinctur No. 3. violet roth, und 5 Theile vollkommen gelb roth zu färben; bei 9 Theilen der Tinctur hingegen ist die frühere Farbe wieder hergestellt.
- *) Doch kann man sich in diesem Falle von der Anwesenheit der Säure und zwar dadurch überzeugen, daß man die Tinctur mit vielem Wasser verdünnt, wo sie dann immer violet bleiben und nicht rein blau werden wird, da hingegen unvermischte Tinctur, wie wir oben gesehen, durch die Verdünnung mit Wasser vollkommen blau wird.

§, 81. Die Wirkung der verdünntern Säure, so wie auch der noch mehr verdünnten Tinctur (No. 4.) übergehe ich und zwar um so mehr, als die Wirkung dieser Reagentien keinesweges von der Art ist, um immer gleiche und bestimmte Resultate zu geben wie es bei den früher abgehandelten der Fall ist; vielmehr über die Zeit*), die Temperatur, die Beschaffenheit des Wassers und wohl auch des Lakmusses einen grossen Einfluß auf die reagirende Kraft derselben aus; ja es ist sogar in manchen Fällen nicht gleichgiltig, ob man die Säure in die Lakmustinctur gießt, oder umgekehrt diese in jene. **)

*) Wie groß der Einfluß der Zeit auf diese Reagentien ist, beweist die Erscheinung, daß die vollkommen durch Säure geröthete Tinctur nach kürzerer oder längerer Zeit eine violette Nuance annehmen, und bei einem nicht gar zu großen Verhältniß der angewandten Säure endlich die vorige Farbe wieder erlangen kann. So z. B. werden 40 Theile von der Tinctur No. 1. von einem Theile Schwesäure No. 1. stark und vollkommen geröthet, aber nach kurzer Zeit wird die Mischung violett, und nach 24 Stunden ist kaum mehr eine Veränderung der Farbe wahrzunehmen.

**) Zwar darf auch bei den bisher abgehandelten Reagentien nicht jedes aufgestellte Resultat als ein in jedem andern Fall sich nothwendig ergebendes (als eine absolute Norm) gelten; doch glaube ich im Allgemeinen das Verhältniß der Wirkungen richtig angegeben zu haben, wenn auch unter Einwirkung besonderer Umstände in einem oder dem andern Fall ein in etwas abweichendes Resultat sich ergeben sollte. In dem vorliegenden Falle hingegen,

können durch die angegebenen Umstände gar oft sehr abweichende Resultate von denen hier aufgestellten gefunden werden, wie auch ich nicht immer dasselbe Verhältniß der reagirenden Kraft wahrgenommen habe.

§. 82. Eben so deutlich stellt sich die Verschiedenheit der Wirkung der verdünnten Säuren auf die bereiteten Lakmuspapiere dar. So zum Beispiel werden von der Schwefelsäure No. 1 — 2. alle Lakmuspapiere, also selbst das No. 1. stark und dauernd geröthet. Dasselbe erfolgt noch, jedoch im schwächern Grade, bei der Schwefelsäure No. 3. Dagegen werden von den verdünnten Auflösungen der Schwefelsäure entweder nur die schwach gefärbten Papiere (etwa No. 6 bis 4.) geröthet; oder wenn auch die stärker gefärbten anfangs eine Röthung zeigen, so stellen sie doch nach dem Trocknen die frühere blaue Farbe wieder dar. So werden die Lakmuspapiere No. 1 und 2 von der Schwefelsäure No. 4. gar nicht geröthet, das Papier No. 3. hingegen wird es zwar anfangs, aber ehe es noch ganz getrocknet ist, hat sich bereits die frühere Farbe wieder hergestellt. Dieselbe Säure aber röthet noch deutlich und dauernd das Papier No. 4.

§. 83. Aus dem Aufgestellten ergeben sich nun als Resultate über die Wirkung dieser Reagentien:

I. Dafs zwar die Schwefelsäure so wie die bisher abgehandelten Reagentien im geraden Verhältniß der angewendeten Quantität oder des Grades der Concentration einwirkt, die Lakmustinctur hingegen im umgekehrtem Verhältniß der angewandten Quantität derselben oder des Grades ihrer Concentration.

§. 84. Für dieses in Vergleichung mit andern Reagentien abweichende Verhalten läßt sich denn auch nach der verschiedenen Ansicht über die Natur dieser Erscheinung ein verschiedener Grund angeben. Man kan nämlich die blaue Farbe als Product der Verbindung eines Laugensalzes mit dem Pigment ansehen, dessen eigentliche Farbe roth ist, wie Vauquelin dargethan haben will (wo dann die Wirkung der Säure ein bloßes Neutralisiren des Laugensalzes ist, wodurch das Pigment mit seiner eigenthümlichen rothen Farbe zum Vorschein kömmt); oder man kan umgekehrt, die rothe Farbe als eine Verbindung des (blauen) Pigments mit einer Säure ansehen; oder endlich abgesehen von dem Grund dieser Farbenmetamorphose die Erscheinung rein optisch betrachten. Immer wird jedoch eine bestimmte Quantität einer Säure nur eine verhältnißmäßige Menge Lakmustinktur röthen können, bei einer größeren Quantität der letzteren hingegen entweder gar keine Röthung hervorbringen, oder doch nur so, daß sie in der Folge bei der innigern Durchdringung und gleichmäßigen Vertheilung der Säure mit der Tinctur sehr geschwächt oder ganz aufgehoben wird. *) Die Anwendung dieses Beispiels auf den vorliegenden Fall ergibt sich von selbst. Uebrigens ist bereits von Bergmann beobachtet worden, daß sowohl der Lakmus ein freies kohlensaueres Laugensalz in seiner Mischung hat, als auch daß außer von der Kohlensäure auch scheinbar von den Mineralsäuren eine flüchtige d. h. eine anfangs erscheinende und dann verschwindende Röthe in der Lakmustinktur hervorgebracht werden

kann, wie aus folgender Stelle hervorgehet. „Es scheint
 „zwar daß eben diese flüchtige Röthe durch einen klei-
 „nen Theil einer Mineralsäure könne zu Wege ge-
 „bracht werden, genauere Untersuchung entdeckt aber
 „den Betrug. Nemlich der Sonnenblumensaft ist voller
 „alkalischer Theile; diese, wenn man eine Mineralsäu-
 „re zumischt, vermischen sich mit ihr, lassen aber zu-
 „gleich ihre fixe Luft los in das Wasser, und sobald
 „diese verfliegt, so verschwindet auch zugleich alle Rö-
 „the. Nun setze man den Fall, daß das Alkali zu sei-
 „ner Sättigung nöthig habe eine Menge Säure die wir m
 „heissen wollen, so folgt, daß $\frac{m}{10}$ zehnmal beigemischt
 „werden könne, ehe es das gehörige Maafs erreiche,
 „und eben so oft auch eine flüchtige Röthe verursacht
 „werde; ist aber die Beimischung in erforderlicher Men-
 „ge geschehen, so ist die Röthe entweder dauerhaft, oder
 „die blaue Farbe wird nach und nach vertrieben. Da-
 „her folgt dann daß die Röthe eine Wirkung der fixen
 „Luft und nicht der Mineralsäure sei.“ — Daß aber
 diese flüchtige Röthe nicht, wie Bergmann der Meinung
 ist, von der mit dem Laugensalz verbundenen Kohlen-
 säure allein herrührt, scheint schon aus dem angege-
 benen Verhalten der Lakmuspapiere hervorzugehen.
 Der vollständige Beweis aber, daß diese Ansicht unrich-
 tig sei, gehet daraus hervor, daß

- 1) die bei einer zu geringen Quantität der Schwefel-
 säure entstandene Röthung auch dann nach einiger
 Zeit verschwindet, wenn die Mischung der Säure
 mit der Tinctur in verschlossenen Gefäßen aufbe-
 wahret wird; und daß

2) die Erscheinung des Entstehens und Verschwindens der Röthe doch erfolgt, wenn gleich keine Kohlensäure in der Lakmustinctur zugegen ist, wenn nämlich das kohlensaure Laugensalz der Tinctur mit einer Säure bis zur vollkommenen Röthung der Tinctur gesättigt, die frei gewordene Kohlensäure durch das Erhitzen der Flüssigkeit verflüchtigt und zur Wiederherstellung der früheren blauen Farbe nunmehr der Tinctur kauftisches Laugensalz zugesetzt wird. **)

*) Annales de Chimie, T. VI. pag. 777.

**) Die Nothwendigkeit dieses Erfolges ist zwar an und für sich klar, doch glaube ich nichts Ueberflüssiges zu thun, wenn ich die Natur dieser Erscheinung durch ein Beispiel deutlich mache. Wenn wir irgend zwei specificirte Farbstoffe z. B. Berlinerblau und Zinnober vermengen, so wird nach der verschiedenen Quantität entweder ein reines Violet in welchem weder das Blau noch das Roth vorherrscht (gleichsam eine Neutralisation dieser beiden Farben) entstehen, oder das Violet wird sich mehr zum Rothen oder mehr zum Blauen neigen, je nachdem man mehr vom Zinnober oder mehr vom Berlinerblau zusammen mengt. Es kan aber auch das eine Pigment in einer so kleinen Quantität dem andern zugemischt werden, daß dieses dadurch gar keine sichtbare Farbenveränderung erleidet.

§. 85. II. Aus dem Angegebenen geht ferner deutlich hervor, daß diese beiden Reagentien keineswegs dazu geeignet sind, das quantitative Verhältniß, nach welchem sie in einer Mischung enthalten sind, genau auszumitteln, und daß sie, selbst wo bestimmt werden soll, wie viel von dem einen Reagens in der

Flüssigkeit nicht enthalten sein kann, wenn das andere keine Wirkung hervorbringt, bei weiten den bisher abgehandelten nachstehen. Das Maximum der Verdünnung der Schwefelsäure kann jedoch zwischen $\frac{1}{10000}$ und $\frac{1}{100000}$ gesetzt werden, wo sie alsdenn noch auf schwache Lakmustinctur oder auf schwach gefärbtes Papier deutlich reagirt. Doch werden wir noch einmal in der Folge auf die Anwendung dieser Reagentien zur quantitativen Bestimmung ihres Gehalts zurückkommen müssen.

II.

Von der Empfindlichkeit der Lakmustinctur für die Salpetersäure.

§. 86. Die Salpetersäure, welche ich zu diesen Versuchen anwandte, hatte ein spec. Gewicht = 1,223, in No. 1. war $\frac{1}{10}$, in No. 2. $\frac{1}{100}$, in No. 3. $\frac{1}{1000}$ u. s. w. enthalten. Bei der Einwirkung auf die verschiedenen Auflösungen des Lakmusses ergaben sich folgende Resultate.

- 1) Salpetersäure No. 1. vermag noch 5 Theile von der Tinctur No. 1. dauernd roth zu färben, bei einer größern Quantität der letztern geht die Röthe in das Violette über, und bei 10 — 12 Theilen ist die frühere Farbe wieder hergestellt. Diese Säure vermag ferner bis 50 Theile von Tinctur No. 3. zu röthen.
- 2) Salpetersäure No. 2. bewirkt noch mit gleichen Theilen der Tinctur No. 1. eine starke Röthung. Dasselbe ist mit 6 Theilen der Tinctur No. 2. der

Fall, bei 8 — 9 Theilen der letzteren hingegen stellt sich die **blaue Farbe** ein, und bei 12 — 15 Theilen ist alle **Röthung** aufgehoben.

3) Von dieser **Säure No. 3.** sind, um die Tinctur No. 1. zu röthen, mehr als 24 Theile erforderlich, wobei die Tinctur noch etwas ins **Violette** spielt. Zur Röthung der Tinctur No. 2. sind 2 Theile dieser Säure hinreichend.

4) Von der **Salpetersäure No. 4.** sind bis 16 Theile, um die Tinctur No. 2, und bis 3 Theile, um die Tinctur No. 3. zu röthen, erforderlich.

§. 87. Was die Wirkung dieser Säure auf die **Lakmuspapiere** betrifft, so wird durch die Säure No. 1. selbst das Papier No. 1. stark und unveränderlich geröthet. Durch die Säure No. 2. hingegen wird zwar das Papier No. 1. anfangs geröthet, nach dem Trocknen hingegen ist die Röthung beinahe ganz verschwunden, und die frühere **blaue Farbe** wieder hergestellt, das Papier No. 2. hingegen bleibt geröthet. Von No. 3. wird das Papier No. 2 vom Anfang an kaum geröthet, das Papier No. 3, wird anfangs geröthet, beim Trocknen stellt sich jedoch die frühere Farbe wieder ein. Das Papier No. 4. endlich wird dauernd geröthet. Von der Säure No. 4. wird selbst das Papier No. 6. nicht dauernd geröthet.

III.

Von der Empfindlichkeit des Lakmusses für die Salzsäure.

§. 88. Die Salzsäure, welche ich in den angegebenen Verhältnissen mit Wasser vermischte, hatte ein

spec. Gewicht von 1,106. Die Reaction auf Lakmus-tinctur schien ziemlich gleich der zu sein, welche bei der Salpetersäure angegeben worden ist; bei der Wirkung auf Lakmuspapier hingegen zeigte sie sich bedeutend empfindlicher, so daß die Säure No. 3. das Papier No. 2. wenigstens anfangs und das Papier No. 3. dauernd röthete, und die Säure No. 4. noch auf das Papier No. 4. eine dauernde Röthung bewirkte.

Nach Pfaff wirkt die Salzsäure noch deutlich auf Lakmus, wenn sie mit mehr als 6000 Theilen Wasser verdünnt ist. aa O. S. 336.

IV.

Von dem Verhalten der Weinsteinsäure.

§. 89. Die Auflösungen dieser Säure waren von der Art, daß in No. $\frac{1}{10}$ von der reinen krySTALLisirten Säure enthalten war, in No. 2, daher $\frac{1}{100}$ u. s. w. Die erhaltenen Resultate waren:

- 1) Die Säure No. 1. vermag 4 bis 6 Theile Tinctur No. 1. zu röthen, bei 8 Theilen stellt sich die violette Farbe wieder ein. (Bei dieser Färbung schlägt sich zugleich regenerirter Weinstein mit rother Farbe nieder.)
- 2) Von der Säure No. 2. ist kaum ein Theil erforderlich um die Tinctur No. 1. vollkommen gelbroth zu färben; dieselbe Säure ist vermögend 48 Theile der Tinctur No. 2. zu röthen, bei einer größeren Quantität hingegen stellt sich die frühere Farbe wieder her.
- 3) No. 3. ist vermögend bis 4 Theile von der Tinctur No. 2. zu röthen, bei 6 Theilen hingegen bleibt die Tinctur unverändert.

4) Von der **Säure** No. 4. sind 6 Theile nöthig, um die **Tinctur** No. 2. gelbroth zu färben, bei 4 Theilen ist die **Farbe** violett. Dieselbe Säure kann aber noch 8 Theile der **Tinctur** No. 3. violettroth färben, bei 12 Theilen hingegen bleibt die **Farbe** unverändert.

§. 90. Die **Wirkung** auf Lakmuspapier ist von der Art, daß dieses **Papier** No. 1. selbst noch von der **Weinsteinsäure** No. 2. dauernd geröthet wird. Dasselbe ist der Fall bei der **Einwirkung** der Säure No. 3. auf das **Papier** No. 3 und selbst bei **Papier** No. 2. verschwindet die **Röthe** beim **Trocknen** nicht ganz; eben so bewirkt diese Säure No. 4. mit dem **Papier** No. 4. eine dauernde rothe **Farbe**. *)

*) Es muß bemerkt werden, daß diese Säure durch die **Zersetzung** (Fäulniß) welche sie in Wasser aufgelöst erleidet, nach einiger Zeit von ihrer **Empfindlichkeit** sehr verliert, so daß z. B. die **Auflösung** No. 4. nach kürzerer oder längerer Zeit nicht mehr zu reagiren vermag.

V.

Von dem Verhalten der Kleesäure.

§. 91. Die **Mischungen** dieser Säure, waren wie die der **Weinsteinsäure** bereitet, so daß in No. 1. $\frac{1}{10}$ der reinen krySTALLisirten Säure in No. 2. $\frac{1}{100}$ u. s. w. enthalten war.

Die Säure No. 1. und 2. schien von ziemlich gleicher **Wirkung** mit der **Weinsteinsäure** zu sein, hingegen zeigte das **Verhalten** dieser Säure No. 3. daß sie be-

deutend schwächer als die Weinsteinsäure ist, denn bei der Einwirkung von No. 3. auf die Tinctur No. 2. stellt sich schon bei 3 Theilen der letztern die violette Farbe in eben dem Grade wieder ein, wie bei der Weinsteinsäure erst bei 5 Theilen dieser Tinctur der Fall ist. Noch deutlicher zeigt sich dieser schwächere Grad der Einwirkung bei den Lakmuspapieren, denn die Klee-säure No. 2. färbt nur anfangs das Lakmuspapier No. 1. roth, beim trocknen hingegen stellt sich die frühere Farbe wieder ein. Dasselbe ist der Fall bei der Einwirkung dieser Säure No. 3. auf das Papier No. 2. Das Papier No. 3. behält nach dem Trocknen nur eine schwache Röthe. Das Papier No. 4. endlich bleibt deutlich roth, und das letztere ist selbst noch bei dieser Säure No. 4. der Fall.

VI.

Von dem Verhalten der Boraxsäure.

§. 92. Die Auflösungen dieser Säure waren in der Art bereitet, daß in No. 1. $\frac{1}{50}$. (als das Maximum welches bei der während der Versuche in meinem Laboratorium herrschenden Temperatur auflösbar ist) in No. 2. $\frac{1}{100}$, in No. 3. $\frac{1}{1000}$ u. s. w. dieser Säure enthalten war. Die Wirkung dieser Säure auf den Lakmus ist abweichend von der der andern Säuren. So vermag diese Säure No. 1. weder mit der Tinctur No. 1. noch auch mit der No. 2. eine vollkommene (gelb) rothe Farbe hervorzubringen, vielmehr ist die bewirkte Farbe, in welchem Verhältniß die Mischung auch geschehe, im-

mer etwas violett, nur versteht sich mehr oder weniger roth, je nachdem viel oder wenig von der Tinctur mit der Säure vermischt wird; dasselbe ist bei der Wirkung No. 2 selbst mit der Tinctur No. 3. der Fall. Aus diesem Grunde lasse ich die Bestimmungen weg, welche aus den Versuchen hervorgiengen, die ich über die reagirende Kraft dieser Säure auf verschiedene Mengen der Tincturen angestellt habe, weil die violette Röthe, welche von Anfang an da ist, nicht genau angeben läßt, wieviel von einer bestimmten Tinctur eben noch geröthet wird; oder wieviel von dieser Tinctur nöthig ist, um die frühere Farbe wieder herzustellen. *)

*) Dafs dieses bleibende Violett aber nicht von der geringern Auflöslichkeit, und folglich von einer zu geringen Quantität der auf die Tinctur einwirkenden Boraxsäure herühre, ergiebt sich daraus, dafs auch dann keine vollkommene Röthung statt fand, wenn die concrete Boraxsäure in grosser Menge der Tinctur zugesetzt wurde.

§. 93. Dagegen liefs sich die Wirkung auf die Lakmuspapiere mit Gewifsheit ausmitteln, welche ich in der Art fand, dafs

1) diese Säure No. 1. alle Lakmuspapiere, also selbst das No. 1. dauernd röthet; dasselbe ist der Fall mit der Säure No. 2, *)

2) hingegen die Säure No. 3. röthet kaum zu Anfang das Papier No. 1. und beim Trocknen stellt sich die blaue Farbe wieder ein. Das Papier No. 2. und noch mehr das No. 3. werden dagegen von dieser Säure anfangs stark geröthet, doch so dafs nach dem Trocknen des Papiers keine Spur sichtbar bleibt, während

die bewirkte Röthung auf dem Papier No. 4. sich hält.

3) Diese Säure No. 4. bringt ebenfalls auf Papier No. 4. eine deutlich dauernde rothe Farbe hervor.

*) Doch ist auch diese Färbung des Papiers nicht rein roth sondern immer etwas violett, welches noch stärker nach einiger Zeit hervortritt.

§. 94. Die Resultate, welche sich aus diesem verschiedenen Verhalten der Säuren für die Lakmustinctur ergeben, werden zweckmäßiger zu Ende des folgenden sechsten Hauptstücks zusammengestellt werden.

Sechstes Hauptstück.

*Von der Wirkung der Alkalien auf Herbst-
rosen-Tinctur.*

§. 95. **U**nter den Pflanzenfarben, welche ich in Rücksicht ihrer Wirksamkeit auf Laugensalze prüfte, zeigte sich die Herbstrose (*Alcea rosea*) als die vorzüglichste sowohl der Empfindlichkeit als Sicherheit der Reaction wegen.

Es läßt sich damit eine ziemlich gleichmäßige Tinctur bereiten, indem man die Blumenblätter mit 30 — 60 Theilen kaltes destillirtes Wasser übergießt, und ungefähr 12 Stunden unter öfterm Umrühren stehen läßt. Es bildet sich eine dunkelviolette undurchsichtige syrupähnliche Flüssigkeit, welche durch ein Filtrum von einfachem Druckpapier durchgeseiht wird.

Diese gesättigte Tinktur (No. 1.) hat eine schöne violettrothe Farbe und zeigt bei einer 10. (No. 2) und auch noch bei einer 100 fachen Verdünnung mit Wasser (No. 3.) die Wirkung sowohl der Laugenssalze als der Säuren an, indem sie nämlich durch jene grün, durch diese roth gefärbt wird. Mit dieser gesättigten

Tinctur wurde Papier in verschiedenem Grade gefärbt, indem es 1 bis 6 mal damit gleichmäßig bestrichen wurde. (also No. 6. bis No. 1.)

Bestimmte Angaben über den Grad der Empfindlichkeit dieser Pflanzenfarbe für die Laugensalze habe ich weder bei Bergman noch bei Kirwan, noch in andern Schriften gefunden, obgleich von dem erstern das Verhältniß der Wirksamkeit der Curkume- und der Fernambukfarbe genau angegeben ist.

I.

Von der Empfindlichkeit dieser Farbe für ätzendes Natrum.

§. 96. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Laugensalze, wurde 1 Theil einer reinen Natrum-lauge worin $\frac{1}{5}$ festes Natrum enthalten ist, mit 9 Theilen Wasser vermischt und mit No. 1. bezeichnet ($\frac{1}{50}$ Natrum enthaltend). Aus diesem wurden denn in eben diesem Verhältniß Natrumauflösungen No. 2, No. 3 und No. 4. bereitet, welche $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{5000}$ und $\frac{1}{50000}$ Natrum enthalten.

§. 97. Das Verhalten dieser Auflösungen zu der Herbstrosen - Tinctur war von der Art, daß

- 1) No. 1, 100 bis 200 Theile der gesättigten Tinctur vollkommen grün färbt, und erst bei einer größern Quantität gehet die dunkelgrüne Farbe in ein schmutzig Violett über,
- 2) von der Lauge No. 2. werden bis 12 Theile der gesättigten Tinctur grün gefärbt und erst bei 16 Theilen erscheint die schmutzig violette Farbe.

3) Die **Tinctur No. 2.** erfordert gleiche Theile von **Natrum No. 3,** um eine deutlich grüne Farbe zu zeigen; **Natrum No. 4.** wirkt nicht mehr, also auch nicht auf **Tinctur No. 3.**

§. 98. Auf die mit Herbstrosen-Tinctur gefärbten Papiere wirken die **Natrum**auflösungen in der Art ein, daß

1) die **Auflösung No. 1.** alle Papiere, also sowohl das einmal als das **6** mal bestrichene, sogleich schön grün färbt. Nach dem Trocknen zeigt der gefärbte Fleck eine reine gelbe Farbe, welche blässer bei den ein bis **3** mal bestrichenen, gesättigter bei den stärker gefärbten Papieren ist.

2. Eine ähnliche etwas schwächere Wirkung bringt auch die **Auflösung No. 2.** hervor, nach dem Trocknen zeigt sich jedoch ein bedeutender Unterschied, so daß nur die **1** bis **2** mal gefärbten Papiere **No. 5. 6.** eine gelbe Färbung zeigen, die öfter bestrichenen hingegen sind grüneib, und die noch mehr bestrichenen z. B. **No. 3.** gelbgrün, **No. 1. und 2.** endlich grasgrün gefärbt.

3) Die **Auflösung No. 3.** bringt selbst auf Papier **No. 1.** eine vollkommene grüne Färbung hervor.

4) Die **Auflösung No. 4.** wirkt nur sehr schwach, so daß die bewirkte Färbung bei den schwach gefärbten Papieren noch kaum von der, welche reines destillirtes Wasser auf die Papiere hervorbringt, zu unterscheiden ist. *)

Das Maximum der Verdünnung für das Natrum wäre demnach zwischen No. 3. und No. 4. der Auflösung oder zwischen $\frac{1}{5000}$ bis $\frac{1}{50000}$ Natrum.

- *) Die Wirkung des destillirten Wassers besteht darin, daß die mit einem Tropfen Wasser belegte Stelle des Herbstrosenpapiers nach dem Trocknen einen Fleck von blässerer Farbe zeigt, umgeben von einem schmalen dunklern Rande. Dieser innere blasse Fleck hat nun bei der Einwirkung der Natrumauflösung No. 4. auf die Papiere No. 5. und 6. eine schwache grünliche Farbe.

II.

Von der Empfindlichkeit dieser Farbe für (reine) Kalkerde.

§. 99. Zur Untersuchung über das Verhalten der Kalkerde, wandte ich gewöhnliches Kalkwasser an (No. 1.), welches ich mit 10 Theilen (No. 2.) und mit 100 Theilen Wasser (No. 3.) verdünnte. Setzen wir, daß in dem Kalkwasser (No. 1.) $\frac{1}{500}$ Kalkerde aufgelöst sei, als das Maximum, welches nach den Angaben in Wasser auflösbar ist, so ist in No. 2. $\frac{1}{5000}$ und in No. 3. $\frac{1}{50000}$ Kalkerde enthalten.

§. 100. Das Verhalten dieser Kalkauflösungen war von der Art, daß sich

- 1) das unvermischte Kalkwasser noch wirksamer als No. 2. der Natrumauflösung, mit der es nach der Annahme gleichviel ($\frac{1}{500}$) von der eigentlich reagirenden Substanz besitzt, für das Herbstroseninfusum zeigte, indem nämlich die grüne Farbe, wel-

che es darin hervorbringt, auch noch bei 20 Theilen der letztern sichtbar blieb, und erst bei 24 Theilen in die schmutzig violette übergieng.

2) Ferner zeigte sich die Kalkauflösung No. 2., weit wirksamer auf die Tinctur No. 2. indem ein einziger Tropfen hinreichend war, um ungefähr eine halbe Drachme dieser Tinctur grün zu färben, während von dem Natrum No. 3. mehr als eine gleiche Quantität erforderlich ist.

3) Endlich färbt noch die Kalkauflösung No. 3. die Tinctur No. 2. stark grün, was von der Natrumauflösung No. 4. nicht bewirkt wird.

§. 101. Eben so wirkten diese Kalkauflösungen stärker auf die gefärbten Papiere als die Natrumauflösungen von gleichem Grade. So z. B. bewirkt das unvermischte Kalkwasser auf die stark gefärbten Papiere (No. 1. und 2.) nach dem Trocknen einen grüngelben Fleck, indessen der von der Natrumauflösung No. 2. bewirkte nur gelbgrün ist. Ferner war die grüne Färbung von dem Kalkwasser No. 3. noch sehr deutlich zu erkennen, während die von dem Natrum No. 4. kaum von der Farbenveränderung, welche das destillirte Wasser erzeugt, unterschieden werden konnte.

§. 102. Aus diesem Verhalten würde sich ergeben, daß die reine Kalkerde empfindlicher auf diese Pflanzenfarbe einwirke als das (reine) Natrum, ein Resultat welches mir um so mehr auffiel als das angenommene Verhältniß des Kalkwassers, nach welchem es $\frac{1}{500}$ Kalkerde aufgelöst enthalten sollte, gewiß zu groß war,

besonders da das gebrauchte durch das öftere Oeffnen einen Theil seines Kalks verlohren haben mag. Ich kam dadurch auf die Vermuthung, daß die Natrumauflösungen, welche bereits einige Wochen alt waren, an ihrer Wirkung durch Absorbtion an Kohlensäure verlohren haben könnten, und bereitete sie daher von neuem, wo dann auch meine Vermuthung sich völich bestätigte, indem die frisch bereiteten Auflösungen in ihren Wirkungen nicht nur den Kalkauflösungen nicht nachstandeu, sondern sie sogar übertrafen, so daß z. B. die Natrumauflösung No. 4. noch energischer auf die Tinctur No. 2. einwirkte als die Kalkauflösung No. 3, und ebenso wurde die grüne Färbung des Papiers noch deutlicher durch jene als durch diese hervorgebracht. Nach diesem könnte man vermuthen, daß die alkalischen Grundlagen, gleichviel ob Laugensalze oder Erden mit gleicher Kraft auf diese Pflanzenfarbe einwirken *) und demnach die grösste Verdünnung derselben in dem Verhältniß = 1 : 50000 der Auflösung setzen.

*) Es verstehet sich jedoch von selbst, daß hier nur von den Erden die Rede ist, welche eben die Eigenschaft haben auf Pflanzenfarben zu wirken, wie die Baryt - Strontian - Kalk -- und Talkerde.

§. 103. Wir besitzen demnach zwei blaue Pflanzenfarben, wovon die eine (Lakmus) vorzüglich auf Säuren und die andere (Herbstrose) vorzüglich auf Laugensalze reagirt. Aber diese beiden Farben sind auch für die entgegengesetzten Substanzen nicht ohne Wirkung. So reagiren die Laugensalze ganz deutlich auf die Lakmuspapiere No. 4 — 6, indem sie die violette Farbe

desselben in ein reines blau oder gar in ein schwaches grün umändern, und zwar geschieht dieses selbst noch durch die Natrumauflösung No. 3. Eben so wird das Herbstrosenpapier von den Säuren geröthet und zwar so, daß die Schwefelsäure No. 3. noch eine deutliche Röthung auf das Papier No. 1. zu bewirken vermag. Und dieses ist auch mit ein Grund, warum ich gerade diese beiden Pflanzenfarben gewählt habe, weil jede derselben sowohl auf Laugensalze als auf Säuren reagirt, was bei den andern Farben (z. B. Curcuma) nicht der Fall ist.

§. 104. Zum Schlusse dieser beiden Hauptstücke zeige ich an, daß ich zwar, wie bereits oben beiläufig erwähnt worden ist, die Resultate einer sorgfältigeren Untersuchung dieses Gegenstandes, wozu dieser Ort sich nicht eignet, in einem folgenden Hefte bekannt machen werde, daß ich jedoch hier noch folgendes über die abgehandelten beiden Pflanzenfarben und ihre Reagentien angeben zu müssen glaube.

§. 105. Zuvörderst muß das berichtigt werden, was oben (§. 76.) über die Gleichmäfsigkeit der darzustellenden Lakmustinctur angegeben worden ist. Die nach der angegebenen Vorschrift gebildete Tinctur scheint nämlich in so fern allerdings von gleicher Beschaffenheit zu sein, wie verschieden auch der Lakmus ist, aus welchem sie bereitet wird, als nur auf das äussere Ansehen und allenfalls auch auf die Einwirkung der Säuren an und für sich gesehen wird, aber schon bei dem Verdünnen der Tinctur mit Wasser zu Tinctur No. 2, 3 und 4, zeigt sich ein Unterschied in der Farbe, wel-

cher noch deutlicher wird, wenn Papier damit bestrichen worden. Dieser Verschiedenheit der Farbe entspricht auch eine bedeutende Verschiedenheit in der Empfindlichkeit für Säuren, so daß z. B. das durch eine bestimmte gesättigte Tinctur gefärbte Papier No. 1. von einer solchen verdünnten Säure dauernd geröthet wurde, welche nur noch auf das mit einer andern gesättigten Tinctur (derselben deren ich mich zu allen Versuchen bediente und mit der ich auch die aufgestellten Bestimmungen erhalten habe) gefärbte Papier No. 3. eine dauernde rothe Farbe zu bewirken vermochte, nicht aber auf No. 2. und noch viel weniger auf No. 1.

§. 106. Eben so wenig ist es gleichgiltig, von welcher Beschaffenheit das Papier ist, welches man färbt. Das von mir gewählte Velinpapier *) hatte die Eigenschaft die Farbe der Tinctur ziemlich unverändert zu lassen, hingegen ein anderes Schweitzer Velin und mehrere Arten Postpapiere, welche ich untersuchte, wirkten als eine schwache Säure indem das einmal bestrichene (No. 3.) eine mehr oder weniger violettrothe Farbe zeigte. Aber in demselben Grade als die Farbe des Papiers sich der rothen nähert, ist es auch weit weniger empfindlich für Säuren. — Ohnehin erleiden, was nicht zu übersehen ist, die verdünnten Tincturen nach längerer oder kürzerer Zeit durch Zersetzung der organischen Substanz eine Veränderung der Farbe, welche aus der blauen in die violettrothe übergeht, wodurch sie an Empfindlichkeit verlieren, und dieses ist auch bei den schwach gefärbten Papieren der Fall so, daß z. B. No. 6, welches anfangs die Einwirkung einer

verdünnten Säure durch eine deutliche Röthung auf dem violetten Grund anzeigt, dieß nach einiger Zeit nicht mehr thut, weil das Papier selbst eine mehr rothe Farbe angenommen hat.

*) Ein inländisches mit dem Königl. Bildniss und der Jahrzahl 1814 auf dem einen, und dem preuss. Adler mit der Umschrift: **Gott** erhalte sein Reich auf dem andern Blatte.

§. 107. Was die Herbstrosen-Tinctur betrifft, so findet bei derselben kein so bedeutender Unterschied in der Wirkung statt, wenn sie auch von verschiedener Farbe erhalten wird. Diese Farbenveränderung wird selbst bei einer und derselben Tinctur nach kurzer Zeit durch die Zersetzung wahrgenommen. Wenn nämlich die frische Tinctur das Papier violett färbt, so ist die Farbe des Papiers, welches mit der einen oder mehrere Tage alten Tinctur bestrichen wird, deutlich grünlich; aber diese Veränderung der Farbe steht mit der Abnahme der Empfindlichkeit keineswegs in geradem Verhältniss, vielmehr ist dieses grün gefärbte Papier noch eben so empfindlich für die Laugensalze als das von violetter Farbe. Doch ist diese Unveränderlichkeit nur anfangs bei einem bestimmten Grad der Zersetzung wahrzunehmen; ist dieser überschritten, so verliert die Tinctur allerdings immer mehr und mehr von ihrer Empfindlichkeit, und man kann demnach die Tinctur höchstens 4 — 8 Tage lang aufbewahren, um sie dann noch sowohl für sich als Reagens auf Laugensätze, als auch zum Färben des Papiers anzuwenden. — Auch hat die verschiedene Beschaffenheit des Papiers keinen Ein-

fluß auf die Empfindlichkeit der mit dieser Tinctur gefärbten Papiere:

§. 108. Was den Gebrauch dieser abgehandelten Reagentien betrifft, so ist zwar als vorläufiges Urtheil oben (§. 84.) angegeben worden, daß sie sich nicht dazu eignen, um das quantitative Verhältniss in welchem sie in einer Mischung enthalten sind auszumitteln, und daß sie selbst nicht einmal durch das Ausbleiben der Wirkung genau die Quantität anzugeben im Stande seien, welche von denselben in der Mischung nicht enthalten sein kann; alles dieses muß nach genauer und sorgfältiger Prüfung nur auf die quantitative Bestimmung der Pflanzenfarben bezogen werden, was hingegen die Säuren und Laugensalze betrifft; so kann allerdings nicht nur negativ die nicht anwesende sondern positiv die in einer Mischung enthaltene Quantität ziemlich genau nach dem in §. 39. gegebenen Vorschrift bestimmt werden, wovon sich jeder leicht selbst überzeugen kann. Uebrigens verdient dieser Gegenstand um so mehr berücksichtigt zu werden, als er eine mannigfaltige Anwendung bei chemischen Untersuchungen zuläßt. *)

*) Daß zu einem solchen Gebrauche die bereiteten Mischungen der Säuren besonders die sehr verdünnten No. 3 und 4 nicht in dem angegebenen Verhältniss $= 1:10$ noch ferner mit Wasser verdünnt werden müssen, sondern in einem weit kleinern (etwa $= 1:1$ u. s. f.) versteht sich von selbst.

§. 109. Ein weiterer Gebrauch, welcher sich von der reagirenden Kraft der Pflanzenfarben für Säuren

machen ließe, wäre eine (zweite) Prüfung der Kirwanschen Tabelle über die Mächtigkeit der 3 Mineral-Säuren, in Beziehung auf das specifische Gewicht derselben, in wie fern dieses nämlich ihrer reagirenden Kraft auf Pflanzenfarben entspricht oder nicht, *)

*) Man vergleiche hiermit die obigen §§. 42 und 56.

§. 110. Wenn wir in dieser mehrfachen Beziehung die gefundenen Resultate über die verschiedene Empfindlichkeit der Säuren betrachten, so finden wir

- 1) daß die Schwefelsäure an Empfindlichkeit alle übrigen übertrifft, welches sich sowohl aus dem Verhalten derselben gegen die Lakmustinctur als auch gegen die Lakmuspapiere ergibt (vergleiche §. 80 und 82 mit §. 86, 89 bis 93.)
- 2) Daß die Salzsäure wirksamer als die Salpetersäure und
- 3) die Weinfsteinsäure wirksamer als die Kleesäure sich zeigt.

In wie fern diese Resultate der Ansicht Vauquelins über die Natur dieser Lakmusfarbe günstig sind oder nicht, lasse ich für jetzt dahin gestellt sein.

§. 111. Eben so muß es einer folgenden genauern Untersuchung überlassen bleiben, in wie fern die oben (§. 102.) aufgestellte Vermuthung, daß die alkalischen Grundlagen ohne Unterschied ihrer Natur in gleichem Grade auf die Pflanzenfarben einwirken, richtig sei oder nicht.

§. 112. Endlich muß auch die Ausmittlung des Einflusses, den die Temperatur, die Zeit und die Anwesenheit fremder Körper auf die Wirkung dieser Reagentien haben, sowie die Folgerungen, welche aus der Wechselwirkung der verschiedenen Säuren und Laugensalze auf die Pflanzenfarben zur nähern Kenntniss der Natur der letztern hervorgehen, der eigenen Untersuchung dieses Gegenstandes vorbehalten bleiben.

Siebentes Hauptstück.

*Ueber die reagirende Kraft der Eisensalze für
die Blausäure und Gallussäure.*

§. 113. **D**ie in den letzten zwei Hauptstücken abgehandelten Substanzen haben gleichsam den Uebergang gebildet von denjenigen Reagentien bei welchen beide reagirende Stoffe (Agens und Reagens) untersucht worden sind, zu den folgenden, wo vorzüglich nur die reagirende Kraft des einen Reagens ausgemittelt wird, ohne mit gleicher Sorgfalt auch die des andern zu prüfen, wovon der Grund theils in der Beschaffenheit dieser letztern Substanz selbst und der Schwierigkeit die Quantität derselben genau bestimmen zu können, theils aber auch in dem besondern Zweck dieser Untersuchung liegt. So wird in diesem Abschnitte vorzüglich die Empfindlichkeit des Eisensalzes für die Blausäure und Gallussäure (und einigermaßen auch die der Blausäure für das Eisen) ausgemittelt werden, ohne zugleich auch umgekehrt die dieser Säuren für das Eisen sorgfältig zu prüfen, weil die Quantität derselben mit großen Schwierigkeiten auszumitteln ist, und der Zweck dieser Untersuchung zunächst in der That

nur der ist, um die Quantität des in einer Mischung enthaltenen Eisens zu bestimmen.

§. 114. Ueber den Grad der Empfindlichkeit des Eisens für die Reagentien haben wir mehrere Angaben erhalten, von denen ich nur die von Bergmann und Watson anführen will. Nach dem erstern werden 3 Gran Eisenvitriol in einem Cantharus Wasser aufgelöst von der Gallustinctur dadurch angezeigt, daß die Flüssigkeit nach 5 Minuten eine hellrothe Farbe erhält. Demnach würde von der Gallustinctur noch $\frac{1}{14075}$ krySTALLisirter Eisenvitriol entdeckt werden. Die Empfindlichkeit für die Blausäure wird so angegeben, daß sie selbst noch einen oder höchstens 2 Gran dieses krySTALLisirten Eisenvitriols in dieser Quantität (42225 Gr.) Wasser also $\frac{1}{21112}$ bis $\frac{1}{42225}$ der Auflösung angiebt. *)

*) Bergmann berechnet daß, in 3 Gran krySTALLisirter Eisenvitriol nur $\frac{1}{24}$ Gr. Eisen enthalten sei, demnach würde durch Gallustinctur $\frac{1}{1013400}$, und durch Blausäure $\frac{1}{1520100}$ bis $\frac{1}{3040200}$ der Auflösung noch angezeigt werden. Diese offenbar falsche Annahme ist wahrscheinlich durch einen Fehler in der Rechnung entstanden, Bergmann hat vielleicht in dem krySTALLisirten Eisenvitriol $\frac{1}{8}$ regulinisches Eisen angenommen. Statt nun in 3 Gr. dieses $\frac{1}{8}$ 3 mal zu setzen, wurde davon der 3te Theil berechnet, wobei es freilich auffallend ist, daß dieser Irrthum außer von vielen andern auch von Kirwan übersehen und abgeschrieben worden ist.

§. 115. Nach Watson ist die Empfindlichkeit für die Gallustinctur noch stärker, indem 1 Gr. Eisenvi-

triol in 875000 Gr. Wasser aufgelöst, durch eine merkliche Färbung angezeigt wird.

Kirwan a. a. O. S. 52.

§. 116. Zur eignen Untersuchung bereitete ich zuvörderst eine Eisenauflösung in der Art, daß eine genau abgewogene Quantität reiner Eisendrath in einem tarirten Gefäße mit einer hinreichenden Menge Salzsäure übergossen und aufgelöst, und dieser gebildeten Auflösung so viel Wasser zugesetzt wurde, daß das Gewicht der Auflösung genau das 10fache des angewandten Eisens betrug. Aus dieser Auflösung No. 1, $\frac{1}{10}$ regulinisches Eisen enthaltend, wurden nach der bekannten Art verdünntere Auflösungen gebildet, so daß in No. 2. $\frac{1}{100}$, in No. 3 $\frac{1}{1000}$, bis in No. 6. $\frac{1}{1000000}$ regulinisches Eisen, aufgelöst enthalten war.

I.

Ueber die Empfindlichkeit für die Blausäure.

§. 117. Die Blausäure wurde als gewöhnliches blausaures Eisenkali angewendet, und zwar wurden die Auflösungen dieses Salzes in der oft angegebenen Art bereitet: nur war in No. 1. (statt $\frac{1}{10}$) $\frac{1}{20}$ in No. 2. $\frac{1}{100}$ u. s. f. bis in No. 5. $\frac{1}{1000000}$ dieses Salzes enthalten.

§. 118. Die erhaltenen Resultate waren
1) die Eisenaufösungen 1 bis 3 werden deutlich blau gefärbt durch die Auflösung des blausauren Kali No. 3, dasselbe ist in schwächerem Grade mit der Eisenauf-

lösung No. 4 der Fall. Mit Eisenauflösung No. 5
hingegen geschieht an und für sich keine Wir-
kung.

2) Das blausaure Kali No. 4. reagirt noch deutlich
auf Eisenauflösung No. 5. nicht aber auf No. 6.

3) Von dem blausauren Kali 1 und 2, und selbst noch
von No. 3. wird die Eisenauflösung No. 6. ange-
zeigt.

4) Eine stärkere Verdünnung des Eisensalzes als No.
6. reagirt nicht mehr auf blausaures Kali, und eben
so hört alle Wirkung auf Eisensalze auf, wenn das
blausaure Kali noch weiter als No. 5. mit Wasser
verdünnt wird.

§. 119. Das Maximum der Verdünnung der Ei-
senauflösung wäre daher bei No. 6, wo das Ver-
hältniß des metallischen Eisens zur Auflösung = 1:
1,000,000 ist, und sie noch mit einer Auflösung des blau-
sauern Kalis, worin $\frac{1}{100}$ (No. 2.) und selbst $\frac{1}{1000}$ (No.
3.) dieses Salzes enthalten ist, zu reagiren vermag.
Das Minimum des blausauren Kalis hingegen, welches
in der Auflösung enthalten sein muß, ist $\frac{1}{100000}$, wo-
bei es noch auf $\frac{1}{10000}$ (No. 4.) einwirkt.

§. 120. Dieses ist das Resultat, wie es sich aus der
Wirkung dieser Reagentien an und für sich ergiebt.
Was aber die Natur dieser Wirkung selbst betrifft, so ist
sie gar sehr verschieden, je nachdem die gesättigten
oder verdünnten Auflösungen aufeinander einwirken.
Denn das Product derselben ist entweder eine bloße Fär-
bung der Flüssigkeit u. zwar von dunkelblau durch licht-
blau bis ins grüne gehend, oder es ist mit dieser Farben-

änderung auch ein Niederschlag verbunden. Endlich unterscheidet sich auch die Wirkung dadurch, daß sich sowohl die Farbe als der Niederschlag entweder unmittelbar bei dem Vermischen der Flüssigkeiten, oder erst nach einiger Zeit bildet, wie aus folgendem, welches ich Beispiels halber anführe, hervorgeht:

1) Die Eisenaufösungen No. 2 und 3 geben! sogleich mit dem blausauren Kali No. 1 und 2. Niederschläge (von blausaurem Eisen) mit No. 3. hingegen erfolgt der Niederschlag erst nach einigen Minuten: bei Eisenaufösung No. 4. erfordert es weit längere Zeit um mit blausaurem Kali No. 2. einen Niederschlag zu bewirken. Bei verdünntern Auflösungen des Eisens oder des blausauren Kalis erfolgt entweder gar kein Niederschlag oder erst nach langer Zeit (12 — 24 Stunden.)

2) Die hervorgebrachte Farbe bei der Einwirkung des blausauren Kalis No. 3. auf Eisenaufösung No. 4. ist lichtblau, auf No. 5. grünlich blau, und auf No. 6. grün: die des blausauren Kalis No. 4. ist selbst auf Eisenaufösung No. 3. lichtblau, und dasselbe ist bei der Auflösung No. 5. auf Eisenaufösung No. 2. der Fall. — Sind die Eisenaufösungen sehr verdünnt (von No. 5 bis 6.), so erfolgt auch die Färbung erst nach kürzerer oder längerer Zeit.

§. 121. Daß das Product dieser Wirkung, das blausaure Eisen, weder in Wasser noch in einem von den Reagentien auflöslich ist, geht aus dem Aufgestellten von selbst hervor.

§. 122. Eben so ist der Einfluß der Zeit ~~a~~ den angegebenen ersichtlich, welcher besonders da ~~in~~ berücksichtigt werden muß, wenn die Abwesenheit des Eisens in einer gegebenen Flüssigkeit ausgemittelt werden soll.

§. 123. Durch einen Zusatz irgend einer verdünnten Säure (etwa No. 3.) zu der eisenhaltigen Flüssigkeit wird die Einwirkung des blausauern Kalis sehr befördert, so daß die Erscheinung der Farbe in einer oder $\frac{1}{2}$ Stunde sich darstellt, welches sonst erst nach 12 bis 24 Stunden erfolgt sein würde. Ich glaube auf diesen Umstand mit Recht aufmerksam machen zu müssen, weil dieß zugleich ein Mittel ist, um sich in manchen Fällen von der Gegenwart oder Abwesenheit des Eisens überzeugen zu können. Da nämlich dieses Reagens für Eisen, selbst Eisen zum Bestandtheil hat, welches sich durch Einwirkung einer Säure als blausaures Eisen darstellt, so kann man, wenn durch dasselbe in einer untersuchten Flüssigkeit nach einem oder mehreren Tagen eine geringe Färbung erfolgt, noch ungewiß sein, ob sie durch das in der Flüssigkeit enthaltene oder durch das mit dem blausauern Kali verbundene Eisen entstanden sei: durch einen Zusatz von etwas Säure wird dieser Zweifel gehoben, indem dadurch die Farbenerscheinung nur dann sehr beschleunigt wird, wenn Eisen auch in der Flüssigkeit, nicht aber wenn es nur in blausauern Kali enthaltem ist. Doch versteht es sich von selbst, daß man sich früher überzeugt haben muß, daß das angewandte blausaure Eisen-Kali rein ist, und so wenig Eisen enthält, daß es durch eine solche ver-

dünnte Säure (No. 3.) nur sehr langsam zersetzt wird und erst nach langer Zeit (24 Stunden) eine Veränderung der Farbe zeigt.

§. 124. Auch die Temperatur ist nicht ohne Einfluß auf diese Reagentien, indem bei Erhöhung derselben die Wirkung bedeutend beschleunigt wird. Namentlich befördert eine hohe Temperatur das Niederschlagen des gebildeten blausauern Eisens aus der Auflösung, welches sonst lange schwebend erhalten wird, wie längst bekannt ist.

§. 125. Weit wichtiger als der Einfluß der Temperatur und der Zeit ist der, welchen fremde in der Auflösung enthaltene Substanzen auf die Wirkung dieser Reagentien ausüben. Ausser denen welche bloß eine Veränderung der Farbe hervorbringen, wie denn z. B. durch die schwefliche Säure, worin das Eisen aufgelöst ist, ein bläulich weißer Niederschlag sich bildet *), wirken die Laugensalze und Erden **), Kalk und Talkerde, diesen Reagentien ganz entgegen.

*) Dieses schwefellichtsaure Eisen soll durch blausauren Kalk gar nicht gefällt werden. Annales de Chemie, 2. S. 60. Dafs übrigens diese Farbenveränderung nur von der unvollkommenen Oxydation des Eisens herrührt, und folglich auch bei andern Eisensetzen, in welchen das Eisen als Oxydul enthalten ist, statt findet, ist bekannt, S. Kirwan a. a. O. S. 56.

**) Memoires de Turin 1790. pag. 393.

§. 126. Da diese hemmende Wirkung der Laugensalze und Erden nothwendig von ihrem quantitativen Verhältniß zur Eisenauflösung abhängt, so suchte ich durch einen Versuch einen ungefähren Maßstab für dieses Verhältniß auszumitteln, welcher dahin ausfiel, daß gleiche Quantitäten der Natrumöflösung No. 3. und der Eisenauflösung No. 4. dem blausauren Kali No. 4. zwar nicht der Zeit nach, wohl aber dem Grade nach entgegen wirken, die Natrumauflösung No. 2. hingegen unter gleichen Umständen alle Wirkung aufhebt.

§. 127. Um dieser längst bekannten nachtheiligen Wirkung der freien alkalischen Grundlagen zu entgehen, ist als das sicherste und leichteste Mittel die vorhergehende Sättigung derselben mit einer Säure, ehe man das blausaure Kali zusetzt; angegeben worden *). Nach dem aber was oben (§. 123.) von der befördernden Wirkung einer freien Säure angegeben worden ist, sollte in jedem Falle der mit blausaurem Kali auf Eisen zu untersuchenden Flüssigkeit etwas Säure zugesetzt werden, um beim Ausbleiben der Wirkung sicher zu sein, daß kein Eisen zugegen sei, oder wenigstens nicht in einer solchen Quantität, welche noch zu reagiren im Stande ist.

*) Klaproth's Beiträge zur Kenntniß der Mineralkörper
Bd. I. S. 330.

Ueber die Empfindlichkeit des Eisens für Gallussäure.

§. 128. Da die Darstellung dieser Säure mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, und wir auch ausserdem noch über die Natur derselben und über ihr Verhalten zum Gärbestoffe keinesweges im Klaren sind, so habe ich, wie bereits (§. III.) angegeben wurde, den Grad der Empfindlichkeit dieser Säure für das Eisen ganz unberücksichtigt gelassen, und dieses Reagens auf die beste und einfachste Art, nämlich als Galläpfelpulver angewendet.

§. 129. Aus den Versuchen ergab sich, dass das Eisen eben so empfindlich für die Gallussäure wie für die Blausäure sei, so dass selbst noch bei der Auflösung No. 6. ein Stäubchen Galläpfelpulver nach einigen Minuten eine blauliche Farbe bewirkt.

§. 130. Auch bei diesem Reagens ist das Product der Wirkung verschieden (ein Niederschlag oder eine Färbung), je nachdem die Eisenauflösung gesättigt oder verdünnt ist. So z. B. bilden die Eisenaufösungen 1—3 sogleich einen Niederschlag, No. 4. wenigstens nach einiger Zeit, während die verdünnteren Auflösungen bloß eine blaue Farbe erhalten.

§. 131. Die Temperatur scheint auf diese Reagentien von keinem, die Zeit nur von geringem Einflusse zu sein.

§. 132. Von grossem Einflufs hingegen ist auch bei diesem Reagens die Anwesenheit fremder Substanzen, und unter diesen vorzüglich die einer freien Säure, welche nach Verhältnifs ihrer Quantität zum aufgelösten Eisen die Wirkung der Gallussäure entweder sehr schwächt oder ganz vernichtet, wie ebenfalls längst bekannt ist, daher man vor Anwendung dieses Reagens die freie Säure vermittelt einer Grundlage sättigen mufs *). Aus einem Versuche, welchen ich über diese hemmende Kraft der Säuren angestellt habe gieng hervor, dafs die neutrale salzsaure Eisenauflösung No. 4. mit gleichen Theilen Salzsäure No. 3. vermischt nicht mehr auf Gallus einwirkt.

*) S. Westrumb's kleine physikal- chemische Abhandlungen Heft 2. S. 86.

§. 133. Die übrigen fremden Stoffe lasse ich unerwähnt, weil sie blos eine Veränderung der Farbe in dem gebildeten gallussauerem Eisen bewirken, wohin auch weisses Arsenikoxyd gehört, welches mit nichts das Eisen vor der Einwirkung der Gallussäure schützt *), ob es gleich als Säure die Wirkung in etwas hemmt.

*) Wie es in den Anfangsgründen der theor. und prakt. Chemie von Morveau, Marat etc. II. S. 239. heisst.

§. 134. Der Zusatz eines Laugensalzes gewährt aber nicht blos den Vortheil, dafs dadurch die hemmende Wirkung der etwa vorhandenen freien Säure aufgehoben wird, sondern erhöht und beschleunigt auch an und für sich die Einwirkung der Gallussäure auf das

Eisen selbst, so daß durch freies Laugensalz in der Eisenauflösung auch noch dann eine Reaction auf Gallussäure bewirkt wird, wenn das Eisen in einer so geringen Quantität vorhanden ist, daß es entweder gar nicht oder nur sehr schwach und nach langer Zeit zu reagiren im Stande ist.

§. 135. Wir besitzen diesernach zwei Reagentien für das Eisen, deren Wirkung von der Art ist, daß sie bei dem einen (der Blausäure oder eigentlich dem blausauern Eisenkali) durch freies Laugensalz unterdrückt und geschwächt, durch freie Säure hingegen erhöht und beschleunigt wird, während sie bei dem andern (der Gallussäure oder richtiger Galläpfelpulver) durch freie Säure gehemmt und verzögert, durch freies Laugensalz hingegen erhöht und befördert wird.

§. 136. Daß durch diese beiden Reagentien sowohl die Quantität des Eisens ausgemittelt werden kann, welche in einer Flüssigkeit enthalten ist, als auch die, welche beim Ausbleiben der Erscheinung nicht zugegen sein darf, ergibt sich aus dem Aufgestellten von selbst, und zwar kann durch die angegebene entgegengesetzte Wirkung der Säuren und Laugensalze diese Bestimmung mit einer solchen Genauigkeit gemacht werden, wie es bei mehreren der angeführten Reagentien nicht der Fall ist.

§. 137. Bei der Anwendung dieser Reagentien zur Untersuchung des Eisengehalts der Mineralquellen

müssen jedoch noch einige Umstände berücksichtigt werden, welche wir in dem nächsten Hefte, näher bestimmen werden, in welchen der unmittelbare Gebrauch dieser Reagentien zur Bestimmung des Eisengehalts einiger untersuchten Heilquellen angegeben werden soll.

Achtes Hauptstück.

*Ueber die Reagentien für diejenigen Metalle
welche als Gifte wirken im Allgemeinen, und
über die für Arsenik und Blei insbesondere.*

§. 138. **D**a wir in diesem Hefte Proben von den verschiedensten Reagentien aufstellen wollen, so dürfen wir unmöglich diejenigen übergehen, welche zur Ausmittlung von Metallgiften dienen. Doch bemerken wir, daß hier nur strenge von der Wirkung der Reagentien die Rede ist, abgesehen von der Art und Weise, wie man den verdächtigen Körper zu dieser Untersuchung vorbereiten und die Reagentien anwenden muß. Eben so werde ich die Angaben über die Empfindlichkeit, welche ich bisher immer anzugeben versucht habe, bei diesen Reagentien für Metallgifte größtentheils unerwähnt lassen, wozu ich mich um so mehr berechtigt glaube, als ich die genaue Bekanntschaft mit den bisherigen Verhandlungen dieser für die gerichtliche Arzneikunde so wichtigen Gegenstände bei jedem Sachkundigen voraussetzen darf, und ich vorzüglich nur für diese das folgende aufgezeichnet habe. Ich glaubte dieses vorausschicken zu müssen, um mich vor

schiefen Urtheilen zu bewahren, so weit dieß überhaupt möglich ist.

§ 139. Worauf bei der Wahl der Reagentien überhaupt gesehen wird, daß muß bei denen für die Metallgifte im vorzüglichsten Grade berücksichtigt werden. Wir können als die Hauptbedingungen eines guten Reagens für die Metallgifte folgende aufstellen:

- 1) Die Erscheinung, welche dasselbe mit der metallischen Substanz hervorbringt, muß ausgezeichnet, eigenthümlich, oder wenigstens nicht andern gemein sein.
- 2) Diese Erscheinung muß ferner sicher und wo möglich ganz ungestört von andern mit dem untersuchten Metall verbundenen Körpern erfolgen und auch keine besondern Umstände erfordern. Endlich muß
- 3) dieß Metall empfindlich für das Reagens sein, d. h. die Erscheinung muß durch eine geringe Quantität des anwesenden Metalls bewirkt werden können.

§. 140. Bei Berücksichtigung aller dieser Umstände ist es natürlich, daß wir ungeachtet der mannigfaltigen Erscheinungen, welche die Metalle mit den andern Körpern bewirken, nur eine sehr geringe Zahl Reagentien für ein Metall besitzen, denn die meisten dieser Erscheinungen z. B. der weiße Niederschlag, welchen Laugensalze, Erden und mehrere Säuren, z. B. Weinstein- und Kleesäure in der Metallauflösung bewirken, finden bei vielen auf gleiche Weise statt, daher diese Substanzen sich nicht zu Reagentien eignen.

§. 141. Da aber die Ausmittlung der Metallgifte in gerichtlicher Hinsicht von der größten Wichtigkeit ist, so wäre es sehr zu wünschen, daß wir uns nicht auf die Wirkung einer oder zweier Substanzen beschrän müßten, sondern sie auf mehrere ausdehnen könnten. Es verdient daher jeder Vorschlag zu einem neuen Reagens einer besondern Beachtung, und wir dürfen ebenso wenig leichtsinnig eine neu vorgeschlagene Substanz als Reagens anerkennen, ohne vorher die Sicherheit und Empfindlichkeit derselben genau geprüft zu haben, als wir bei wahrgenommener hemmender Wirkung fremder Stoffe oder überhaupt wegen einem oder dem andern nicht günstigen Umstand sofort sie zu verwerfen berechtigt sind.

I.

Von den Reagentien für Arsenik.

§. 142. Keine Substanz wurde mit so großer Sorgfalt in Rücksicht der reagirenden Kraft bearbeitet als der Arsenik und mit Recht, da derselbe als das fürchterlichste Gift unter allen Metallen wirkt, und die meisten absichtlichen Vergiftungen vermittelt desselben zu geschehen pflegen. Wir glauben uns besonders hier der Mühe überheben zu dürfen, die frühern Angaben über die einzelnen Reagentien anzuführen, und weisen ein für allemal auf die Schriften hin, welche die mannigfaltigen Untersuchungen enthalten, die in neuerer Zeit über diesen Gegenstand gemacht wurden, und in denen auch die ältern Angaben mit angezeigt

sind. (Schweiggers Journal für Chemie und Physik Bd 6 und 7. Kopp's J. B. der Staatsarzneikunde 5 -- 8. Hermbstädt's Bulletin 1813 Mai. Bucholz Taschenbuch für Scheidekünstler 1814 und 15.)

§. 143. In Uebereinstimmung mit den abgehandelten Reagentien, habe ich die Auflösungen des weissen Arsenikoxyds in der Art bereitet, dass in No. 2. $\frac{1}{100}$ (No. 1. $\frac{1}{5}$. enthaltend, kann, wiesich von selbst versteht, nicht gebildet werden) enthalten ist, demnach in No. 3. $\frac{1}{1000}$. und sofort bis No. 6. $\frac{1}{10000000}$.

§. 144. Zu den drei ältern Reagentien für den Arsenik (Kalkwasser, Kupferamonium und Hydrothionsäure) haben wir in neuerer Zeit noch 2 erhalten, nämlich den alkalisirten Braunstein (chamaeleon minerale) welchen ich zu Anfang d. J. 1812, und das salpetersaure Silber in Verbindung mit Amoniak, welches zu Ende desselben Jahres von Hume vorgeschlagen wurde. Der Anwendung des Chamäleon ist der von Roloff und Schrader zuerst ausgemittelte Umstand entgegen, dass die rothe Auflösung desselben so wie von dem weissen Arsenik, und nach Roloff von Blei und Eisensalzen, auch von der thierischen Gallerte gelbgefärbt wird. Diese Beobachtung haben zwar Bucholz und auch ich bestätigt gefunden, aber einige Versuche, welche ich im April 1815 mit dieser Substanz anstellte, belehrten mich, dass demungeachtet das Chamäleon als ein sicheres Reagens für Arsenik angewandt werden kann; jedoch nicht wie ich früher angegeben habe, als rothe Auflösung, sondern (unaufgelöst) als Pulver in

die Arsenikauflösung geworfen, wie aus folgendem deutlich hervorgeht *).

*) Die Resultate dieser Versuche habe ich bereits im Mai 1815 dem Herrn Staatsrath Langemann in Berlin in einem Schreiben mitgetheilt.

§. 145. 1) Das Chamäleon in eine Auflösung des weissen Arsenikoxyds geworfen, worinn $\frac{1}{1000}$ (No. 3.) enthalten ist, löst sich von dem Boden des Gefäßes aus in Wölkchen von bräunlich gelber Farbe auf welche sich der Flüssigkeit mittheilen und sie ebenfalls klar bräunlich gelb färben. Dasselbe ist noch der Fall, wenn nur $\frac{1}{10000}$ Arsenik (No. 4.) in der Auflösung enthalten war, nur fällt es dann grün zu Boden, wird aber doch bald gelb. Bei einer Verdünnung des Arsenikoxyds = 1 : 20000 hingegen wird die Auflösung nur sehr schwach gelb.

2) In Auflösungen thierischer Substanzen fällt das Chamäleon grün zu Boden, erhebt sich von da in grünen Wölkchen, welche während der Auflösung die Flüssigkeit gelb (nicht braungelb) färben.

3) In schweflichter Säure löst es sich roth auf, und wird dann entfärbt.

4) Mit salpetersaurem Blei bildet es keine Auflösung, sondern einen flockigen schmutzig braunen Niederschlag ohne die Flüssigkeit zu färben.

5) Dasselbe ist auch mit dem schwefelsauren Eisen der Fall, nur wird hier auch die Flüssigkeit gelb gefärbt.

- 6) In einer Mischung von ungefähr gleichen Theilen einer gesättigten Auflösung thierischer Substanzen und der Arsenikauflösung No. 3. löst sich das Chamäleon ganz unverändert wie in der Arsenikauflösung (1.) selbst auf. — Schon ans allem diesem geht das Charakteristische der Wirkung des Arsens auf das Chamäleon und die Verschiedenheit derselben von jener der angeführten Körper deutlich hervor, aber dieses ist noch mehr der Fall, und jeder möglichen Täuschung ist noch sicherer vorgebeugt, sobald der Arsenikauflösung etwas freie Säure zugesetzt wird, indem nämlich
- 7) das Chamäleon sich in den Säuren (z. B. in Schwefelsäure No. 3.) sogleich roth auflöst, welche Farbe nach längerer oder kürzerer Zeit in die schwach gelbe übergeht.
- 8) In einer Mischung aus gleichen Theilen Leimauflösung und der Schwefelsäure No. 3 löst es sich ebenfalls sogleich roth auf, und wird dann gelblich. Dagegen erscheint die Färbung
- 9) bei einer Mischung aus gleichen Theilen der Arsenikauflösung No. 3. mit dieser Säure vollkommen gelbbraun, als wenn keine Säure zugegen wäre.

§. 146. Ich glaube mich daher zu dem Resultate berechtigt, daß das Chamäleon ein vollkommen sicheres und untrügliches Reagens auf Arsenik sei, welches ob es gleich bei dieser Anwendung in Substanz in Rücksicht der Empfindlichkeit des Arsens für dasselbe dem Kupferammonium, der Hydrothionsäure und dem

salpetersauren Silber in Verbindung mit Amoniak nachstehn (indem angegebenermaassen der Arsenik nur noch in der Auflösung No. 4. mit Bestimmtheit darauf einzuwirken vermag), dennoch in anderer Hinsicht diesen Reagention nicht nur gleichgesetzt, sondern sogar vorgezogen zu werden verdient, und dafs daher die Anwendung desselben bei gerichtlichen Untersuchungen nach Arsenikvergiftungen in der Folge nicht verabsäumt werden dürfte.

§. 147. Das zweite neue Reagens ist von Roloff sorgfältig geprüft und als vorzüglich empfindlich bewährt worden. *) Da aber bei der Anwendung desselben so viele Umstände zu berücksichtigen sind, so stehet es ungeachtet seiner grössern Empfindlichkeit sowohl dem Schwefelwasserstoff als auch dem Chamaeleon nach. Besonders ist der Wirkung dieses Reagens die Salzsäure entgegen, wovon doch schwerlich der nach Vergiftungen zu untersuchenden Inhalt des Magens freist. Nach einem hierüber angestellten Versuche kann schon in einer Mischung aus einem Theile der Kochsalzauflösung No. 3. und 2 Theile der Arsenikauflösung No. 3 durch salpetersaures Silber und Amoniak keine gelbe Färbung bewirkt werden, indem die anwesende Salzsäure mit dem salpetersauren Silber sogleich einen weissen Niederschlag von salzsauerem Silber erzeugt.

*) Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1815. S. 107. u. f. Ich bemerke jedech, dafs nach meinen Versuchen dieses Reagens lange nicht so empfindlich ist, wie Roloff es angiebt, denn bei $\frac{1}{100000}$ Arsenikoxyd konnte ich keine gelbe Farbe wahrnehmen,

obgleich die Flüssigkeit noch eine deutliche Trübung zeigte, und bei Einwirkung des Lichts sich bräunte.

§. 148. Was die 3 ältern Reagentien betrifft, so gewährt das Kupferamonium durch die hemmende Wirkung so vieler Substanzen kein sicheres Resultat, besonders wenn die Abwesenheit des Arsensiks ausgemittelt werden soll. *)

*) Sehr wichtig in dieser Hinsicht sind die Beobachtungen Gärtners. (Kopps J. B. der Staatsarzneikunde, 5 Bd. S. 354.)

§. 149. Das Hydrothionwasser ist eben sowohl seiner Empfindlichkeit als seiner ausgezeichneten Wirkung auf Arsenik wegen ein sehr sicheres und vorzügliches Reagens für Arsenik, indem es beinahe nur mit diesem Metall einen schön gelb gefärbten Niederschlag oder gelbe Farbe in der Auflösung erzeugt, mit den übrigen Metallen hingegen größtentheils eine gleiche schwarz braune Verbindung eingeht. In Rücksicht der Empfindlichkeit zeige ich noch an, daß nur das vollkommen mit geschwefeltem Wasserstoff gesättigte Wasser $\frac{1}{100,000}$ und selbst noch eine geringere Quantität Arsenik anzeigt, nicht aber das ungesättigte, und daß man daher dieses Reagens, welches so leicht eine Zersetzung erleidet, immer frisch bereiten muß.

§. 150. Das Kalkwasser muß eben sowohl seiner geringen Empfindlichkeit wegen als auch aus dem Grunde den andern Reagentien nachstehen, weil die Wirkung desselben (ein weißer Niederschlag) keine eigen-

thümliche ausgezeichnete (§. 139.) sondern eine au-
ßer mit dem **Arsenik** auch mit vielen andern Substan-
zen (mit mehreren Säuren und Metallsalzen) erfolgen-
de Erscheinung gewährt.

§. 151. Wenn aber Roloff und Bucholz dieser
geringer Empfindlichkeit wegen, welche der Arsenik
für das Kalkwasser als für den Schwefelwasserstoff
zeigt, die chemische Reduction des Arsens
auch nur durch letzteres nicht aber durch ersteres
anempfehlen, so ist dies unbegründet, weil, wenn sonst
nur aus dem Arsensauern (?) Kalk der Arsenik vor-
theilhafter regulinisch sich darstellen läßt als aus dem
geschwefelten **Arsenik** (und dies scheint allerdings der
Fall zu sein), die geringere Empfindlichkeit hier ohne
alle Bedeutung ist, da man die Arsenauflösung so con-
centriren kann, daß das Kalkwasser alles niederschlägt.
Und diese sichere Ausscheidung des regulinischen Arse-
niks aus dem **Arsenikkalk** war es eben was Rose veran-
laßte das Kalkwasser und nicht die Hydrothionsäure zur
Fällung des Arsens vorzuschlagen, ungeachtet der
längst bekannten geringern Empfindlichkeit des erstern
Reagens als solchen.

§. 152. Was nun diese Reduction des Arsens
selbst betrifft, so ist sie als etwas unerlässliches bei ge-
richtlichen Untersuchungen allgemein anerkannt wor-
den. Rose hat sich daher um diesen Zweig der gericht-
lichen Chemie sehr verdient gemacht, daß er uns zu-
erst ein Verfahren lehrte, nach welchem man selbst
noch $\frac{1}{8}$ Gr. **Arsenik** regulinisch darstellen kann; aber
auch ich glaube einigen Dank zu verdienen, indem ich

darauf aufmerksam machte, daß diese Reduction einer geringen Quantität Arsenik ohne alle andern chemischen Process durch bloße Anwendung einer kleinen galvanischen Säule oder selbst der einfachen Kette zu bewirken ist; und es ist in der That auffallend, daß weder Roloff, dem wir so vieles über die Ausmittlung der Arseniks zu verdanken haben, und der mit einer solchen Sorgfalt sowohl das Chamäleon minerale als auch das salpetersaure Silber in Verbindung mit Ammoniak in Rücksicht ihrer reagirenden Kraft untersuchte, noch Bucholz, welcher die Versuche von Roloff wiederholt und bestätigt hat, noch endlich auch Kopp, der vor mehreren Jahren sogar diesen Gegenstand zu prüfen versprach, diese Reduction durch galvanische Einwirkung eines einzigen Versuchs würdig hielten. Die einzigen welche (soviel mir bekannt ist) diese meine Angabe geprüft und bestätigende Resultate erhalten haben sind Schrader *) und der Recensent des Bucholz'schen Taschenbuchs in der Wiener Litteraturzeitung. **)

*) Hermstädts Bülletin 14. Band (Mag. 1813.) S. 36.

**) Wiener allgemeine Litteraturzeitung 1815. No. 44. S. 693.

§. 153. Zu gleicher Zeit als ich voriges Jahr die reagirende Kraft des Chamäleon von neuem prüfte, stellte ich auch einige Versuche über die Reduction des Arseniks durch galvanische Einwirkung, und zwar in der Absicht an, um nur die einfache Kette anwenden zu dürfen. Das erste was ich wider diese Anwendung

fand, war die lange Zeit, welche eine geringe Quantität Arsenik zu seiner Reduction erforderte, oft 3 bis 4 Wochen ich sann daher auf ein Mittel diese Wirkung zu beschleunigen, und dieses fand ich darin, daß der Auflösung des Arsenikoxyds eine Säure, etwan Salzsäure zugesetzt wird; dadurch wird es gleichsam in ein Salz verwandelt, welches weit leichter und schneller durch galvanische Einwirkung in Säure und Grundlage zersetzt wird, als die Auflösung des Arsenikoxyds in Sauerstoff und Arsenikmetall. Uebrigens muß auch erwähnt werden, daß diese Reduction durch galvanische Einwirkung ohne Unterschied statt findet, der Arsenik mag als weißes Oxyd oder als Säure oder auch als Arseniksaures Salz vorhanden sein.

§. 154. Was die Quantität des Arsens betrifft, welche zur Reduction durch eine Zinkgold-Kette erforderlich ist, so war bei einem Versuch mit einer halben Drachme einer Arsenikhaltigen Flüssigkeit, welche aus einem Theile Arsenikauflösung, worin $\frac{1}{80}$ Arsenikoxyd enthalten war und 2 Theile Salzsäure No. 2. bestand, in welchem demnach $\frac{3}{8}$ Gr. Arsenikoxyd enthalten war, obgleich der ausgeschiedene Arsenik sich zum Theil auch an den Wänden der Röhre an der Blase und am Zinke anlegte, der an dem Golddrath reducirte Arsenik nicht nur durch Farbe und Glanz deutlich zu erkennen, sondern auch hinreichend um durch Erhitzen des Draths am entgegengesetzten Ende den eigenthümlichen Arsenikgeruch 3 mal hervorzubringen. In einem zweiten Versuch, welchen ich in einer eine

Linie weiten und 8 bis 10 Gr. destillirtes Wasserfassenden dünnen Röhre anstellte, war der Golddrath ebenfalls sehr deutlich mit Arsenik belegt, welcher durchs Erhitzen den eigenthümlichen Geruch verbreitete, obgleich in diesem Falle nur höchstens $\frac{1}{4}$ Gr. Arsenik-oxyd der galvanischen Einwirkung ausgesetzt war.

§. 155. Es ist zwar hier der Ort nicht die Natur dieser Reduction durch die galvanische Kette näher zu erörtern, doch glaube ich besonders des folgenden wegen, das eine aufstellen zu müssen, daß sie nur darin von der auf chemischem Wege, durch Eintauchen eines oxydirbaren Metalls in eine Metallauflösung (z. B. eines Zinkstabs in eine Bleiauflösung) verschieden ist, daß das reducirte Metall nicht unmittelbar an das reducirende sondern an das damit verbundene negative sich anlegt, die Reduction selbst hingegen gehet in einem wie in dem andern Fall von demselben reducirenden Metall aus, welches in der Kette das positive Glied ist. Es kann daher durch keine Kette, wie wirksam sie sich auch sonst zeigt eine Metallreduction geschehen, wenn nicht das positive Glied derselben ein solches Metall ist, welches an und für sich das aufgelöste zu reduciren vermag *)

*) Eine umständliche Untersuchung über diesen und einige verwandte Gegenstände, habe ich im vorigen Jahre der Königl. Academie der Wissenschaften, zu Berlin, eingesandt.

§. 156. Aber dieses Anlegen des reducirten Metalls an das negative Glied der Kette statt an das re-

ducirende positive, ist es eben was hier bei der Reduction des **Arseniks** bezweckt werden muß, daher ich die einfache Kette und nicht das unmittelbare Eintauchen eines reducirenden Metalls in die Arsenikhaltige Flüssigkeit und zwar aus folgendem Grunde vorschlage. Das einzige Metall, welches den Arsenik aus seiner Auflösung in regulinischen Zustand zu reduciren vermag ist der Zink *), aber der ausgeschiedene Arsenik stellt sich weder in krySTALLINISCHER Gestalt noch überhaupt mit Metallglanz dar, sondern überziehet theils den Zink mit einem erdigen bräunlichen Pulver, theils fällt er als solches aus der Flüssigkeit nieder, wodurch die vorzüglichsten physischen Kennzeichen der Metallität, Farbe und Glanz, verlohren gehen. An den negativen Metall hingegen z. B. an einen Golddrath legt sich der regulinische Arsenik mit seiner eigenthümlichen Farbe und Metallglanz an. Ausserdem gewährt noch diese letztere Ausscheidung den Vortheil, daß wenn man sich durch Erhitzen des Golddraths von dem eigenthümlichen Geruch des Arseniks hinreichend überzeugt hat, man den noch übrigen Arsenik von neuem in einer kleinen Menge Säure oder Laugensalz auflösen, und die gebildete Auflösung mit einem oder dem andern Reagens von neuem prüfen kann, was beim Zink nicht angehet, indem sich dieses Metall bedeutend mit auflösen, und daher die Reaction unsicher machen würde.

*) Auch hier erfolgt die Reduction des im Wasser aufgelösten weissen **Arsenikoxyds** nur sehr unvollkommen und

äußerst langsam, wird aber bedeutend beschleunigt, und befördert durch den Zusatz einer Säure.

II.

Ueber die Reagentien für das Blei.

A.

Einige Momente der bisherigen Untersuchung.

§. 157. Seit mehr als einem halben Jahrhundert haben sich von verschiedenen Seiten her laute Stimmen erhoben, über die Gefahr, welcher die Menschen durch den Gebrauch der zinnernen oder verzinnnten Kochgeschirre in Rücksicht auf den Blei- (und Arsenik-) Gehalt des Zinns ausgesetzt sind. Unter die wenigen, die nicht blos Gefahr gepredigt, sondern sich auch bemüht haben über den Grund oder Ungrund derselben Versuche anzustellen, gehören vorzüglich Vauquelin, Veehof und Proust.

§. 158. Vauquelin unternahm seine Untersuchung auf Veranlassung des Conseils für Maasse und Gewichte, um auszumitteln, in welchem Verhältnisse man das Zinn mit Blei legiren könne, wenn es bei den zum Behufe des Handels nothwendigen Maassen ohne Nachtheil für die Gesundheit gebraucht werden soll *) Seinem Zwecke gemäß untersuchte Vauquelin fünferlei legirtes Zinn (mit einem Bleigehalt von 5, 10, 15, 20, und 25 Procent) in Rücksicht seines Verhaltens zu

Weinessig, Wein und Oel, und zwar in der Art, daß die Flüssigkeiten in zinnerne Untertassen: (von der angeführten Beschaffenheit) gegossen wurde, und bei 12° der hunderttheiligen Scale 3 und mehrere Tage stehen blieben. Hier ergaben sich nun zuvörderst in Ansehung des Weinessigs, daß dieser, wenn er auf diese Weise über Zinn gestanden hatte, dennoch

1) in keinem Fall auf Schwefelsäure reagierte, während

2) bei Anwendung des hydrothionsauren Natrums ein weißgelblicher flockiger Niederschlag sich zeigte, welcher mehr oder weniger bräunlich gefärbt war, je nachdem der Bleigehalt des Zinns größer oder geringer war. Endlich

3) mit salzsaurem Gold erfolgte augenblicklich ein Goldpurpur.

Vauquelin schließt nun hieraus, daß der Eßig zwar vorzüglich Zinn auflöse, daß aber bei einem großen Bleigehalt sich zugleich etwas von diesem Metalle mit auflösen könne; am Rande der Flüssigkeit nämlich, woselbst nach einem von ihm zwar umständlich und weitläufig erzählten, aber nichts weniger als vollkommen begründeten Versuche, durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, eine geringe Quantität Oxyd sich bilden und in dem Eßig sich auflösen soll. Wenn er daher gleich gestehen muß, daß er das Dasein dieses aufgelösten Bleies in dem Eßig der zu geringen Quantität wegen nicht unmittelbar darthun könne, und die Unwirksamkeit der Schwefelsäure sogar das Gegentheil anzuzeigen scheine, so glaubt er doch aus der Be-

schaffenheit des Niederschlags, welchen die Hydrothionsäure in dem Eßig bildete, wenn er auf Zinn gewirkt hatte, dessen Bleigehalt 20 — 25 Procent war, eine geringe Bleiauflösung vermuthen zu dürfen, weil jener Niederschlag eine stärkere Färbung zeigte, als es der Fall war, wenn der Bleigehalt des Zinns nur 5 — 10 Procent betrug.

*) Annales de Chemie T. XXXII. p. 243 — 256,

§. 159. Die Resultate seiner Versuche mit sauer gewordenem Wein, welche auf dieselbe Weise angestellt wurden, fielen dahinaus, daß der Wein, welcher in den mit 10 - 25 Pct. Blei legirten Gefäßen gestanden hatte, sowohl mit hydrothionsauren Natrum als mit Schwefelsäure einen Niederschlag bildete, und zwar im ersten Fall einen gelbbraunen, im letztern aber einen weissen, und in der Art, daß dieser nach Verhältniß des Bleigehalts reichlicher, und jener gefärbter war. Nur wenn der Bleigehalt nicht über 5 Procent betrug, bildete sich bei der Anwendung von Schwefelsäure gar kein, und bei hydrothionsaurem Natrum nur ein graugelblicher Niederschlag. Daraus ergiebt sich, daß der Wein stärker auf das Blei wirkt als der Weinessig, welches Vauquelin von der im Wein enthaltenen Äpfel- und Weinstein-säure herleitet. — Was das Oel betrifft, so löst es weder das Blei noch das Zinn auf.

§. 160. Vergleichen wir nun die Versuche von Vauquelin über das Verhalten des Eßigs, mit dem Schlusse, den er daraus zieht, indem er annimmt, daß bei einem starken Bleigehalt (wenn etwa die Legirung

den vierten Theil beträgt) sich leicht eine Bleiauflösung bilden könnte, so ist der Mangel an Folgerichtigkeit einleuchtend genug; denn aus einer stärkern Färbung des gebildeten hydrothionsauern (?) Zinns kann mit gar keiner Sicherheit auf das Dasein von Blei geschlossen werden, da ja das Zinn selbst, je nachdem es in der Auflösung vollkommen oder unvollkommen oxydirt ist, auch mit einer ganz verschiedenen Farbe durch die Hydrothionsäure niedergeschlagen wird (im erstern Fall nämlich gelb, im zweiten rothbraun). Auch hat Vauquelin nichts näheres darüber angegeben, in wie fern man, ungeachtet die Schwefelsäure nicht reagirt, dennoch eine Bleiauflösung annehmen könne. Es verdient daher sehr gerügt zu werden, daß Vauquelin sich nicht bemüht hat, durch grössere Quantitäten der mit dem Weinessig bewirkten Auflösungen die wirkliche Gegenwart von aufgelöstem Blei darzuthun, und man kann diese Vernachlässigung nur mit der Beschränkung seiner Untersuchung auf den unmittelbaren Zweck entschuldigen.

§. 161. Der Zweite, welcher diesen Gegenstand näher prüfte, war Veehof, der seine Abhandlung im Jahr 1800, also zu gleicher Zeit mit Vauquelin's Untersuchungen bekannt machte *). Sie liefert ausser manchen andern interessanten Belehrungen, welche in keiner unmittelbaren Beziehung zu unserm Gegenstande stehen, folgende Resultate:

- 1) Das in Schweden sogenannte Rosenzinn, welches $\frac{1}{10}$ Blei enthält, giebt dem Weinessig, wenn dieser bei mässiger atmosphärischer Wärme 3 Tage hin-

durch mit denselben digerirt worden ist, die Eigenschaft, mit der Hahnemannschen Probeflüssigkeit einen schwarz gefärbten Niederschlag zu bilden, welcher sich in Salzsäure unauflöslich zeigt. Derselbe Erfolg findet

2) beim Hartzinne statt (einem mit Kupfer und Wismuth legirten Zinn, das aber dennoch, wie der Verfasser aus angestellten Versuchen ersehen haben will, von Bleigift nicht frei ist). Endlich erhält man

3) dieselben Erscheinungen, wenn Zitronensaft oder Weinfteinsäure mit dem Rosenzinn digerirt werden.

*) Aus dem Lateinischen im Auszuge übersetzt in Tromsdorffs Journal der Pharmacie, Bd. 16. S. 207 — 223.

§. 162. Der Verfasser glaubt sich demnach zu dem Schlusse berechtigt: daß saure Speisen, wenn sie einige Tage in dergleichen Geschirr stehen bleiben, ohne Zweifel eine giftige Eigenschaft annehmen können. Wenn er nun gleich bei säuerlichen Flüssigkeiten und Speisen, (wie bei Buttermilch, säuerlichem Bier, und eingelegten Bohnen), welche in sehr stark mit Blei legirten zinnernen Gefäßen drei Tage gestanden hatten, keine „bleichten Theile“ hatte entdecken können, so verlangt er doch, daß zu Kochgeschirren und zum Verzinnen derselben, so wie zu den Gefäßen in den Apotheken, nicht gewöhnliches, sondern reines Zinn angewendet werden soll.

§. 163. Zum Beweise, daß seine Ansicht über die Gefährlichkeit des Bleihaltigen Zinns für die Gesundheit

richtig sei, **setzt** der Verfasser in folgender Art seine Untersuchung fort. Nachdem er gezeigt, daß auch Wismuth- und Kupferauflösung von der Probeflüssigkeit schwarz niedergeschlagen werden, „woraus man sehe, daß sich aus einem solchen Niederschlage nicht immer auf die Gegenwart des Bleies schließen läßt“ wirft er die Frage auf: „Aber beweiset der durch die Probeflüssigkeit in der Zinnauflösung hervorgebrachte schwarze Niederschlag immer die Gegenwart eines schädlichen Metalls? bildet nicht auch das noch so reine Zinn, wenn man es in Säuren aufgelöst hat, mit dem hepatischen Wasser oder der Probeflüssigkeit ein wasserstoffhaltiges geschwefeltes Zinn von schwärzlicher Farbe?“

Veehof bildete daher eine Auflösung des reinen Malaccazinns in Salzsäure, und bewirkte durch die Probeflüssigkeit einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in Salz- Schwefel- und Weinsäure unlöslich war, und dem ungeübten Auge wie wasserstoffhaltiges geschwefeltes Blei oder Wismuth u. s. w. auszusehen scheint, nach dem Trocknen aber bei gelindem Feuer sich durch seine weniger schwärzliche Farbe kenntlich macht, und sich bei fortgesetzter Calcination und Auflösung in Salzsäure u. s. w. von dem Bleikalke unterscheidet.“ Sodann liefs er auch Essig mit demselben Malaccazinndrei Stunden lang kochen, und da er fand, daß in der erhaltenen Auflösung die Probeflüssigkeit keinen braunen, sondern einen gelblich weissen Niederschlag bewirkt hatte, so schliesst er: „woraus aufs deutlichste erhellet, daß bei

„den Versuchen, die ich mit dem Essig in zinnernen
„Geschirren anstellte, der Niederschlag auf keine Wei-
„se von dem Zinne selbst herrühre.“

§. 64. Also durch diesen einzigen Versuch, nach welchem der mit Malaccazinn gekochten Essig durch die Probeflüssigkeit keinen schwarzen, sondern nur einen gelben Niederschlag bildet, glaubte sich Veehof, aller selbst von ihm angeführten Umstände ungeachtet, vollkommen berechtigt zu sein, in dem Essig, welcher in zinnernen Geschirren mit $\frac{1}{10}$ Bleigehalt gestanden hat, eine Bleiauflösung anzunehmen, bloß deshalb, weil er mit der Probeflüssigkeit einen schwarzen Niederschlag bildet? ! Wir glauben den Ungrund dieser Behauptung um so mehr erörtern zu müssen, als in neuern Zeiten auf diese Versuche Veehof's ein besonderes Gewicht gelegt zu werden scheint.

§. 165. Der Verfasser sah, daß das Zinn eine Auflösung (in Salzsäure) bilden kann, welche durch Hydrothionsäure schwarz gefällt wird. Wenn nun dasselbe Zinn, in Essig gekocht, mit einer gelben Farbe sich niederschlägt, so deutet dieß doch offenbar auf einen verschiedenen Zustand, in welchem das Zinn aufgelöst enthalten sein kann; denn, daß das Auflösungsmittel keinen Einfluß auf die Farbe des gebildeten hydrothionsauren Zinns hat, ist klar. Wenn daher der Essig durch das dreitägige Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur in bleihaltigen Zinn - Gefäßen die Eigenschaft erhält, ebenfalls mit einer schwarzen Farbe gefällt zu werden, so mußte vor allen Dingen untersucht werden, ob unter den erwähnten Umständen nicht

auch das reine Zinn in eben dem Zustand im Essig sich auflöst, als in der Salzsäure, obgleich es beim Kochen in einem andern sich darstellt. Mit einem Worte, der Verfasser hätte das reine Malaccazinn unter gleichen Umständen dem Essig aussetzen sollen als das bleihaltige. Ferner hätte er es nicht unterlassen dürfen, auch den Zitronensaft und die Weinsteinsäure in Rücksicht ihres Verhaltens zum reinen Zinn zu untersuchen, da auch diese Säuren beim Digeriren mit Bleihaltigem Zinn einen schwarzen Niederschlag bildeten. Und endlich wenn er der Meinung ist, daß der schwarze Niederschlag, welcher in dem mit bleihaltigem Zinn digerirtem Essig entsteht, ganz oder größtentheils vom Blei herrührt, so hätte nothwendig die von ihm selbst angegebene Prüfung durch das Trocknen, Calciniren und Auflösen dieses Niederschlags in Salzsäure nicht verabsäumt werden dürfen. Denn so wenig auch dieses Verfahren geeignet ist, einen kleinen Bleigehalt beim hydrothionsauren Zinn zu entdecken, so würde doch dadurch hydrothionsaures Blei von hydrothionsaurem Zinn wohl deutlich zu unterscheiden gewesen sein. Da aber alles dieses nicht geschehen ist, und der Verfasser nicht einmal das Verhalten der Schwefelsäure auf diese vermeintliche Bleiauflösung geprüft hat, so können wir über diese Untersuchung kein anderes Urtheil fällen, als, daß durch dieselbe über die Schädlichkeit der bleihaltigen Zinngefäße zwar hinreichend Furcht eingeflößt, keinesweges aber die wirkliche Auflösung des Bleies dargethan worden ist.

§. 166. Auch bei Proust übergehen wir die vielen sorgfältigen Versuche und sehr interessanten Resultate, die seine Abhandlung (sie ist vom Jahre 1803 *) sonst enthält, und beschränken uns auf diejenigen, welche sich unmittelbar auf das Verhalten des bleihaltigen Zinns beziehen. Proust ließ zu diesem Behuf 8 kupferne Casserolle verzinnen, und zwar eines mit reinem Zinn, die übrigen hingegen mit einer Legirung aus Zinn und Blei, wovon der Bleigehalt 0,05 bis 0,5 betrug. In diesen Casserollen wurde ein Pfund Weinessig bis zur Hälfte eingekocht, und die gebildeten abgeklärten Auflösungen durch schwefelsaures Kali und durch Hydrothionwasser geprüft. „Das erste brachte „überall keinen Niederschlag hervor, und zeigte da- „durch die Abwesenheit des Bleies. Das zweite bewirk- „te ein kastanienbraunes Präcipitât, und beweist da- „durch die Gegenwart des Zinns.“ Derselbe Versuch in denselben Casserollen mit äußerst starkem Weinessig wiederholt gab dieselben Resultate. — Einen zweiten Versuch stellte Proust in Gefäßen an, wovon das eine ganz aus reinem Zinn, die andern 7 aber aus den angegebenen Legirungen (von 0,05 bis 0,5 Blei) und endlich das neunte aus bloßem Blei verfertigt waren. Diese 9 Gefäße wurden mit siedendem Essig gefüllt, welcher 3 Tage lang darinn stehen blieb. Die erhaltenen Resultate waren auch hier dieselben. Schwefelsaures Kali zeigte in dem Essig der acht ersten Gefäße keine Spur von Blei, welches in dem aus dem neunten reichlich enthalten war; und hydrothionsaures Wasser zeigte in dem Essig der ersten 8 Gefäße aufgelöstes Zinn.

Auch dieser Versuch wurde drei mal mit Eßsig von verschiedener Stärke wiederholt, und gab dieselben Resultate. Nach diesen Resultaten schließt nun Proust diese Untersuchung mit folgenden Worten: Der gelehrte Bayen fand, daß ein zinnerner Teller bei zweijährigem täglichen Gebrauch nur 4 Gran an Gewicht verlor. Das mit Blei versetzte Zinn ist härter, und es würde sich also weniger abgenutzt haben. Was hat man also wohl von den Gefäßen daraus zu fürchten, etwan die Partikelchen, welche Messer und Gabel davon abnehmen? Was die Auflösung in säuerlichen Nahrungsmitteln betrifft, so sieht man, daß das unschuldigste unter den Metallen uns stets gegen die treulosen Nachstellungen des andern schützt. Die Furcht, die man über den Gebrauch zinnerner und verzinnter Gefäße erregt hat, ist demnach gänzlich ungegründet, und die Nothwendigkeit in der Kunst des Zinngießers Neuerungen einzuführen, bewährt sich nicht.“

*) Im Auszuge, aus dem spanischen von Gehlen in dessen Journal der Chemie Bd. 3. S. 146 u. f. übersetzt.

§. 167. Wenn wir diese Versuche näher betrachten, so können wir bei aller Verehrung, welche wir sonst für diesen verdienstvollen Naturforscher haben, kein anderes Urtheil fällen, als daß sie keinesweges zu denjenigen Folgerungen berechtigen, welche er daraus gezogen, und in der angeführten Stelle ausgesprochen hat. Wir wollen die Gründe unseres Urtheils näher beleuchten.

§. 168. Zuvörderst: wenn Schwefelsäure keinen Niederschlag in dem mit bleihaltigem Zinn digerirten oder gekochten Eßig bewirkt, so kann man von einem Proust verlangen, daß er, um die Anwesenheit des Bleies als dadurch vollkommen bewiesen annehmen zu dürfen, seine Untersuchung so einrichte, daß nicht etwa das Ausbleiben eines Niederschlags einer zu starken Verdünnung der anwesenden Blei auflösung zugeschrieben werden könne, welches, wenn auch nicht nothwendig, doch in vielen Fällen höchst wahrscheinlich durch eine Concentration der Auflösung leicht zu erreichen ist. Dieses ist aber nicht geschehen, und ohne auch nur den geringsten Zweifel darin zu setzen, siehet er durch das Nichtwirken der Schwefelsäure die Abwesenheit des Bleies als bewiesen an.

§. 169. Zweitens leidet es keinen Zweifel, daß Proust, dem wir nebst Berthollet beinahe ausschliesslich die Kenntniss der hydrothionsauren Verbindungen zu danken haben, den Niederschlag, welchen das hydrothionsaure Wasser mit dem Zinn von dem welchen es mit dem Blei bildet, hinlänglich zu unterscheiden weiß, so daß es allerdings keines zweiten Beweises von dem Dasein des Zinns (nämlich durch die Wirkung der Goldauflösung) bedurfte. Aber konnte er sich auch getrauen durch die Farbe allein zu unterscheiden, ob der Niederschlag aus reinem hydrothionsauren Zinn bestehe oder aus solchem, dem etwas (z. B. $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{50}$) hydrothionsaures Blei beigemischt ist? Gewiss nicht! Und dennoch erkennt er in dem kastanienbraunen Niederschlag nur hydrothionsaures Zinn, ohne entfernt

daran zu **denken**, ob nicht Blei beigemischt sein könnte.

§. 170. **Endlich** angenommen, es sei durch diese Versuche **unbezweifelt** dargethan, daß der Eßsig aus dem mit vielem **Blei** versetzten Zinn, nur Zinn und kein Blei **aufzulösen** vermöge, ist Proust dadurch **berechtigt**, dasselbe von jeder andern Säure, und überhaupt von den **mannigfaltigen** Mischungen, welche in der Haushaltung **vorkommen**, vorauszusetzen, wie es von ihm wirklich **geschiehet**? Dieses ist um so auffallender, als Proust aus der Untersuchung Vauquelin's, welche er **übrigens** anführt, das Verhalten des sauren Weins **kannte**, in welchem doch Vauquelin selbst durch Schwefelsäure das aufgelöste Blei **angezeigt** fand. Dieses wird hinreichen mein obiges Urtheil über die Proustischen Versuche zu rechtfertigen.

§. 171. Was die neuern Verhandlungen über diesen Gegenstand **betrifft**, so wollte der Medicinalrath Hirsch in Bayreuth (Marcus Ephemer. für die Heilkunde 3. Bd. S. 298.) aus dem Verhalten der Reagentien (welcher, ist **nicht** angegeben; wahrscheinlich ist aber nur die Hydrothionsäure und nicht die Schwefelsäure **geprüft worden**) in dem im Jahr 1810 untersuchten destillirten Eßsig der meisten Apotheker einen Bleigehalt gefunden **haben**; er glaubt daher die Proustische Meinung als **irrig** erklären zu können, und beruft sich zu deren **Widerlegung** auf die von Veehof angestellten Versuche, was den Apotheker Gummi veranlaßte die Proustischen Versuche zu wiederholen, wobei sich die **Bestätigung** der oben angestellten Resultate,

aber auch nichts weiter ergab. Dieselbe Bestätigung der Proustischen Versuche ist auch neuerlich von Pfaff angezeigt worden *). Dafs aber durch diese Verhandlungen eben so wenig für als wider die Gefahr der bleihaltigen Zinngefäße entschieden worden ist, ergibt sich von selbst.

*) Schweiggers Journal für Chemie und Physik Bd. VI. S. 225.

Wir müssen hier einen bedeutenden Rechnungsfehler in Gummis Aufsatz rügen. Derselbe hat nämlich zur Prüfung der Empfindlichkeit für Schwefelsäure zuerst eine Auflösung des Bleizuckers in Wasser ($\equiv 1:8$). 20 Gran Bleizucker in 480 Gran Wasser), und aus 8 Gran dieser Auflösung mit 240 Gran Wasser vermischt eine Auflösung des Bleizuckers wie $1:240$ oder genauer $\equiv 1:248$ gebildet. Wenn er nunmehr in dieser Auflösung $\frac{1}{80}$ Gran Bleioxyd, oder das Verhältnifs desselben zum Wasser $\equiv 1:19200$ setzt, so muß er im Bleizucker nur den 8ten Theil Oxyd annehmen, welches offenbar falsch ist. Nach Thenard beträgt das Oxyd dieses Salzes nicht weniger als 58 Procent.

*) Daselbst Bd. XI. S. 14.

B.

Eigene Untersuchung.

§. 172. Ehe ich zur eigenen Untersuchung dieses Gegenstandes schritt, suchte ich zuerst den Grad der Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit dieser beiden Reagentien für Blei näher auszumitteln.

§. 173. Aus den Versuchen, welche ich in dieser Hinsicht sowohl mit salpeter- als mit essigsaurem Blei anstellte, ergaben sich für die Empfindlichkeit dieser Reagentien folgende Resultate.

1) Die Bleisalze können nur bis No. 4 ($\frac{1}{10000}$ Bleisalz enthaltend), nicht aber bis zu No. 5. verdünnt werden, um noch mit der Schwefelsäure zu reagiren,

2) Umgekehrt aber kann die Schwefelsäure in einem höhern Grad verdünnt sein, um dennoch von den Bleisalzen angezeigt zu werden, indem selbst die Auflösung des Glaubersalzes No. 5 ($\frac{1}{100000}$ krySTALLINISCHES Salz enthaltend) mit den Bleisalzen nach einiger Zeit einen Niederschlag erzeugt.

§. 174. Bei Vergleichung dieser Resultate mit den im §. 48. angegebenen, über die Wirkung der Barytsalze, ergiebt sich, daß die Schwefelsäure für diese beiden Salze gleich empfindlich ist, während umgekehrt für die Schwefelsäure eine grössere Empfindlichkeit bei den Barytsalzen als bei den Bleisalzen angetroffen wird.

§. 175. Die Empfindlichkeit der Hydrothionsäure für die Bleisalze übertrifft noch die für Arsenikoxyd, indem durch dieselbe nicht nur in der Auflösung der Bleisalze No. 5, sondern selbst noch in der, welche nur $\frac{1}{300000}$ Bleisalz enthält, ganz deutlich eine bräunlich gelbe Farbe erzeugt wird. Doch ist auch hier eine vollkommene Sättigung des Wassers mit Schwefelwasserstoff nöthig, um noch diese geringe Quantität Bleisalz anzuzeigen;

§. 176. Was die Zuverlässigkeit dieser beiden Reagentien betrifft, so entsprechen sie keinesweges den oben §. 139. in dieser Hinsicht aufgestellten Bedingungen; denn die Schwefelsäure, welche mit den Bleisalzen einen weissen Niederschlag bildet, bewirkt dieß auch mit Baryt - Strontian - und Kalksalzen, ja sogar mit Zinnsalzen, wenn die Auflösung derselben so wie die Schwefelsäure concentrirt angewandt wird; und die Hydrothionsäure bildet eben so wie mit Bleisalzen auch mit Silber- Quecksilber- Kupfer- Wismuth- und Zinnsalzen ähnliche schwarzbraune Niederschläge, welche in Säuren gleich unauflöslich sind, und um so weniger durch eine Nuancirung der Farbe unterschieden werden können, als ein und dasselbe Metallsalz, je nachdem es concentrirt oder verdünnt in der Auflösung enthalten ist, auch eine verschiedene Färbung durch die Hydrothionsäure annimmt.

§. 177. Diesem zufolge kann zwar bei der Wirkung beider Reagentien, in so fern mit Gewissheit auf die Gegenwart von Blei geschlossen werden, als man sich leicht überzeugen kann, daß nicht zwei von diesen fremden Substanzen, wovon die eine mit dem ersten, und die andere mit dem zweiten Reagens eine ähnliche Wirkung wie die Bleisalze hervorbringt in der Auflösung enthalten seien (wie es z. B. der Fall sein würde, wenn Quecksilber . . . oder Zinn zugleich mit einem Salze, dessen Grundlage Baryt oder Kalk ist, aufgelöst ware).

§. 178. Eben so können wir mit Gewissheit die relative Abwesenheit des Bleies annehmen, wenn bei-

de Reagentien sich unwirksam zeigen. Hingegen kann die Wirksamkeit des einen keinesweges als ein vollkommener Beweis von der Gegenwart des Bleies gelten, so wenig als das Ausbleiben der Wirkung des andern einen vollständigen Beweis für die Abwesenheit des Bleies abgiebt. Vielmehr muß in dem ersten Fall zuvordar-
gethan werden, daß die Wirkung von keinen andern der bekannten Substanzen als eben vom Blei herrühre: und in dem zweiten Fall, daß das Ausbleiben der Erscheinung nicht durch die Gegenwart einer hemmenden Substanz hervorgebracht sei. Für den letztern Fall muß besonders berücksichtigt werden, daß nach der angegebenen Empfindlichkeit dieser beiden Reagentien eine Bleiauflösung leicht noch auf Hydroshionsäure wirken kann, während sie für Schwefelsäure sich unwirksam zeigt, sobald sie nämlich bis No. 5. verdünnt ist.

§. 179. Es kömmt nun darauf an, daß wir nach diesen vorläufigen Untersuchungen den Versuch machen, die Beobachtung zu erklären, welche wir nach den angeführten Angaben, namentlich nach den Zeugnissen von Vauquelin und Proust bei der völligen Uebereinstimmung derselben, als gewiß annehmen dürfen, die nämlich, daß der Essig beim Digeriren in bleihaltigen Zinngefäßen jedesmal eine Zinnauflösung bewirkt, welche die Bleiauflösung, die sich nach Vauquelin bei einer bestimmten Legirung des Zinns zugleich bildet, der Quantität nach weit übertrifft.

§. 180. An und für sich zwar giebt die verschiedene Empfindlichkeit dieser beiden Reagentien eine hinreichende Erklärung an die Hand, aber wenn wir die verschiedenen Versuche von Vauquelin und Proust nebst den neuern von Gummi und Pfaff näher betrachten, so müssen wir es doch höchst unwahrscheinlich finden, daß in allen den verschiedenen Fällen der Essig immer nur eine so geringe Quantität Blei aufgelöst haben sollte, daß er auf Schwefelsäure nicht zu reagieren vermochte (also weniger als $\frac{1}{10000}$ der Flüssigkeit), obgleich Proust Essig von verschiedener Stärke in den verschieden legirten Zinngefäßen sowohl digeriren als kochen liefs, und zwar letzteres solange bis ein mal der Essig auf die Hälfte, und ein anderes mal sogar auf $\frac{1}{4}$ eingekocht war.

§. 181. Weit natürlicher erschien mir daher der Gedanke, den Grund der Unwirksamkeit der Schwefelsäure auf die Bleiauflösung (wenn eine solche in den untersuchten Fällen wirklich sich bildet) in die vorhandene Zinnauflösung zu setzen. Das erste, worauf ich demnach meine Untersuchung richtete, war: das Verhalten des essigsauren Zinns auf essigsaures Blei in Hinsicht der Wirksamkeit der Schwefelsäure zu prüfen; und ich gestehe es gern, daß ich erwartete, es würde das Resultat gegen Proust ausfallen, und wirklich eine Bleiauflösung entstehen können, welche nur durch die zugleich entstandene Zinnauflösung in ihrer Wirkung auf die Schwefelsäure gehemmt werde, um so mehr als uns durch Thenard bereits eine andere Bleiauflösung bekannt ist, welche durchaus nicht auf Schwefel-

säure reagirt; nämlich die Auflösung, welche entsteht wenn Bleioxyd mit Salmiak gekocht wird (Amoniakalisches salzsaures Blei?). Die Versuche, welche ich hierüber anstellte, entsprachen jedoch keinesweges meiner Vermuthung, denn in welchem Verhältniß ich auch das essigsäure Blei mit dem essigsauren Zinn vermischte, reagirte die Schwefelsäure unverändert wie auf die reine Bleiauflösung.

§. 182. Andererseits suchte ich vergebens nach einem charakteristischen Unterschied zwischen dem Niederschlag, welchen die Hydrothionsäure mit einer reinen (oxydulirten) Zinnauflösung bildet, und zwischen demjenigen, welcher entsteht, wenn derselben etwas Bleiauflösung zugesetzt worden ist. Ich konnte diesen weder in der Farbe noch in dem Verhalten der Säuren und der Laugensalze zu diesen Niederschlägen entdecken, und so wenig ich durch jene Untersuchung mit der Schwefelsäure die vermuthete Gegenwart sicherer darthun konnte, so wenig kann man aus der Farbe des hydrothionsauren Niederschlags mit Gewißheit von der Gegenwart oder Abwesenheit des Bleies überzeugt werden, obgleich von Vauquelin das erste, und von Proust das zweite behauptet worden ist.

§. 183. Bei dieser Lage der Dinge konnte ich daher nichts mehr wünschen, als ein drittes sicheres Reagens zu haben. Das erste, worauf ich verfiel, war die Chromsäure, und die Versuche, welche ich sofort mit chromsaurem Natrum anstellte, entsprachen meiner Hoffnung; denn die Wirkung dieses Salzes auf die Bleiauflösung bestehet in einem schönen goldgelben Nieder-

schlag, und zwar erfolgt diese Erscheinung noch deutlich bei der Bleiauflösung No. 5, so wie auch umgekehrt die Auflösung des chromsauren Natrums No. 5. noch deutlich mit der Bleiauflösung (No. 3 oder 4.) diesen Niederschlag hervorbringt.

§. 184 Nach diesem günstigen Resultate über die Empfindlichkeit, prüfte ich auch die Zuverlässigkeit dieses neuen Reagens, welche sich ebenfalls bewährte; denn ich fand beinahe kein anderes Metall mit welchem es eine gleiche Erscheinung hervorbringt *), und, was besonders für den Zweck gegenwärtiger Untersuchung sehr vortheilhaft ist, es erfolgt namentlich bei den Zinnauflösungen weder ein Niederschlag noch sonst eine Erscheinung. **)

*) Mit den Silber- Quecksilber- und Wismuth-Salzen bildet es allein gefärbte Niederschläge, mit dem erstern Metalle von rother, mit dem zweiten von oranger, und mit dem dritten von blaß gelber Farbe. Das chromsaure Wismuth unterscheidet sich zwar nur durch eine lichtere Farbe und durch eine lockere flockige Beschaffenheit von dem chromsauern Blei, welches als ein körniges Pulver niederschlägt, doch kann durch das Verhalten zum Wasser, zur Schwefelsäure und zu andern Substanzen die Wismuthauflösung leicht von der Bleiauflösung unterschieden werden.

**) Einer meiner Zuhörer, ein vielversprechender Jüngling, machte mich auf die Stelle in Davys Elemente etc. von Wolff S. 431. aufmerksam, nach welcher auch das Zinn durch die Chromsäure und zwar mit grüner Farbe niedergeschlagen wird, dieß veranlaßte mich meine Versuche mit dem Zinn zu wiederholen, aber ich konnte weder mit dem efsigsauern noch auch mit dem salzsauern

Zinn einen Niederschlag bewirken. Vielleicht ist Davy durch das krySTALLisirte oxydulirt salzsaure Zinn zu dieser irrigen Annahme verleitet worden. Dieses Salz löst sich nämlich unter Zersetzung in Wasser auf, die Auflösung ist opalisirend von bläulich weißer Farbe, und weißes Zinnoxid (?) wird ausgeschieden. Durch den Zusatz der gelben Auflösung des chromsauern Salzes, erscheint daher die Auflösung, und dadurch (täuschend) auch das sich ausscheidende Zinnoxid von grünlicher Farbe. Nach längerer Zeit könnte eine ähnliche grünliche Farbe auch beim efsigsauern Zinn statt finden, indem nämlich dieses Salz durch das Verdünnen mit der wässerigen Auflösung des chromsauern Salzes eine Zersetzung erleidet. (S. §. 194.) Uebrigens kann sich jeder leicht selbst von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen.

§. 185. Nachdem ich mich nun ferner überzeugt hatte, daß weder eine Zinnauflösung noch ein anderes Metall- oder Mittelsalz die Wirkung dieses Reagens auf Blei zu hemmen vermag, daß es eben so sicher auf die Thenardsche Bleiauflösung, als auf jede andere einwirkt, und daß die einzige Substanz, welche die Wirkung aufhebt, eine bedeutend überschüssige Säure sei, (worinn das chromsaure Blei sich leicht auflöst) welche doch leicht zu beseitigen ist, so liefs ich unter mannigfaltigen abweichenden Umständen verschiedene Efsigarten, so wie auch reine sehr concentrirte Efsigsäure mit verschieden legirtem Zinn, worunter eines das gewöhnliche Schnellloth der Zinngiesser war, (aus gleichen Theilen Zinn und Blei bestehend) sowohl kochen, als auch mehrere Tage hindurch digeriren, und prüfte nunmehr die erhaltene Auflösung durch die drei Reagentien auf Blei.

§. 186. Die erhaltenen Resultate waren immer gleich: nämlich Schwefelsäure und chromsaures Natrium bewirkten nicht die geringste Veränderung in der Flüssigkeit und zeigten dadurch die Abwesenheit des Bleies, während die Hydrothionsäure einen bräunlich-rothen Niederschlag bildete, welcher diesernach als allein von der Zinnauflösung herrührend betrachtet werden muß. Aus diesem geht daher mit Sicherheit hervor, daß die Essigsäure aus dem legirten Zinn nur das Zinn nicht aber das Blei auflöst.

§. 187. Sollte jedoch die Gefährlosigkeit des bleihaltigen Zinns zum Kochen und Digeriren mit Essig erwiesen sein, so muß auch untersucht werden, ob nicht wenigstens das Blei mit dem im gewöhnlichen rohen Essig enthaltenen andern Pflanzensäuren (Weinstein-, Zitronen- oder Aepfelsäure) eine Verbindung eingeht, und als unauflösliches Pulver auf dem Boden des Gefäßes bleibt. Diesen Umstand glaubte ich um so sorgfältiger untersuchen zu müssen, als die nach Vauquelin wirklich erfolgende Bleiauflösung beim Digeriren des sauern Weines in sehr bleihaltigen Zinngefäßen, eben von diesen Säuren herrühren soll.

§. 188. Aus den Versuchen mit diesen Säuren an und für sich ging hervor, daß sie in legirten Zinngefäßen digerirt ebenso wie die Essigsäure nur Zinn und kein Blei auflösen.

§. 189. Es war daher nur noch übrig das feste Pulver, welches sich bei der Wirkung des Essigs auf bleihaltiges Zinn (so wie auch auf reines Zinn) immer

bildet, näher zu prüfen, ob es irgend eine Verbindung von Blei sei, welches leicht durch das schwefelwasserstoffhaltige Wasser geschah, indem die Bleiverbindungen, kohlensaures oder selbst schwefelsaures Blei sogleich durch dasselbe sich schwarz färben, indessen das weiße Zinnoxid unverändert bleibt. Durch dieses Mittel erkannte ich daher in allen Fällen dieses weiße Pulver als Zinnoxid ohne Beimischung von Blei.

§. 190. Da nun in allen Fällen weder in der Flüssigkeit noch auch in dem sich bildenden Niederschlag Blei zu finden war, welches auch die Beschaffenheit des Essigs an sich selbst, oder das Verhältniß sein mochte, in welchem ich ihn mit den andern Pflanzensäuren vermischte, und ob ich ihn gleich unter solchen Umständen auf das stark mit Blei legirte Zinn einwirken ließ, welche nach Vauquelin die Oxydation und die Auflösung des Bleies möglichst begünstigen, *) so glaube ich schliessen zu müßen, daß auch sauer gewordener Wein ohne alle Gefahr mit bleihaltigem Zinn digerirt werden kann, und daß der Niederschlag, welchen Vauquelin in diesem Fall selbst von der Schwefelsäure gesehen hat, nicht vom aufgelösten Blei entstanden ist. **)

*) Ich ließ nämlich in einem ganz flachen Zinngefäß, welches aus Schnellloth verfertigt war, sowohl destillirten als undestillirten und mit andern Pflanzensäuren vermischten Essig bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Trockenheit verdunsten, goß dann von neuem Essig darauf, und wiederholte dieses 3 — 4 mal.

**) Woher dieser Niederschlag sonst entstanden sein mag? wenn nicht von einem erdigen Salze, vielleicht von der Zinnauflösung selbst, welche, wie oben angegeben, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, mit einer concentrirten Auflösung eines schwefelsauern Salzes allerdings einen Niederschlag bildet.

§. 191. Diese Untersuchungen machen es gewiss, daß durch die Einwirkung der Pflanzensäuren nicht die geringste Gefahr einer Bleiauflösung zu befürchten sei. Wenn nun nach Vauquelin das Oel ebenfalls keine Auflösung bewirkt, und dieß ebenso sicher von den thierischen und vegetabilischen Substanzen zu erwarten steht, so scheint mir nur noch das Verhalten des Kochsalzes eine nähere Prüfung zu verdienen, um, wenn auch hier keine Bleiauflösung erfolgt, den Gebrauch des legirten Zinns zu Kochgeschirren ganz unschädlich erklären zu können.

§. 192. Dieses Verhalten des Kochsalzes glaubte ich übrigens auch schon darum besonders prüfen zu müssen, weil dieses Salz bekanntlich durch Bleioxyde zersetzt wird. Ich ließ daher eine gesättigte Auflösung dieses Salzes in bleihaltigen Zinngefäßen sowohl mehrere Tage lang digeriren als auch kochen; aber auch hier zeigte die Flüssigkeit nur eine schwache Auflösung von Zinn und keine von Blei.

§. 193. Ich würde daher nach diesen Erfahrungen keinen Anstand nehmen, den Gebrauch des legirten Zinns zu Kochgeschirren selbst dann zu erlauben, wenn in der Legirung die Hälfte Blei enthalten wäre. Auch bei den Apothekergefäßen würde die Beschaffenheit

des Zinns nicht in Betrachtung zu ziehen sein, in so fern diese Gefäße zur Destillation des Essigs oder überhaupt zu denjenigen Processen gebraucht werden, wo nur Pflanzensäuren eine Metallauflösung bewirken können; diese Freiheit müßte aber dann wegfallen, wenn von der Bereitung solcher Präparate die Rede ist, bei welchen Mineralsäuren oder Laugensalze das legirte Gefäß angreifen könnten.

§. 194. Nachdem ich mit dieser Untersuchung bereits bis zu den angegebenen Resultaten vorgerückt war, und auch der Druck bereits angefangen hatte, entdeckte ich noch ein sehr leichtes Mittel, um auch die Wirkung der Hydrothionsäure ganz unzweideutig darzustellen. Dieses bestehet darin, daß man die durch den Essig bewirkte Metallauflösung, in einem gläsernen Gefäß der Einwirkung der Luft aussetzt, wodurch die Flüssigkeit ganz klar wird, und nach einigen Tagen entweder gar keine Farbenveränderung durch Hydrothionwasser erleidet oder nur eine schwache gelbe Farbe annimmt. Beweises genug, daß der bräunliche Niederschlag, welchen die Flüssigkeit früher mit diesem Reagens hervorbrachte, nicht vom aufgelösten Blei, sondern vom Zinn herrührte. Das letztere Metall hat nämlich die Eigenschaft, daß es in den meisten Säuren nur im Zustand eines unvollkommenen Oxyds aufgelöst bleibt. In dem Essig löst es sich namentlich als Oxydul auf, und bildet als solches mit der Hydrothionsäure einen braunen Niederschlag; wenn nun bei der Einwirkung der atmosphärischen Luft die Oxydation des Zinns verstärkt wird, so daß es sich aus der

Auflösung niederschlägt, so wirkt alsdann die Hydrothionsäure entweder gar nicht oder es entsteht mittels dem in geringer Menge noch aufgelösten vollkommenen Oxyd eine gelbe Färbung der Flüssigkeit. Jene stärkere Oxydation und das dadurch erfolgte Ausscheiden des Zinns aus der Auflösung wird natürlich durch das Verdünnen mit Wasser (wenn die Auflösung concentrirt ist), oder durch das Kochen sehr befördert; und ich glaube, daß dadurch die angegebene Beobachtung von Veehof, nach welcher das Hydrothionwasser in dem mit (legirtem) Zinn digerirten Eßig einen braunen, in dem mit Malaccazinn 3 Stunden lang gekochten aber einen grau gelben Niederschlag bewirkt, vollständig erklärt ist.

§. 195. Ueber den Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens des legirten Zinns zu den Pflanzensäuren, nach welchem sich nur vom Zinn, nichts aber vom Blei auflöst, ist bis jetzt außer einer höchst auffallenden Aeußerung von Proust, so viel ich weiß, nichts angegeben worden. — Diese Aeußerung lautet wörtlich also: „Beim Nachdenken über diese unerwarteten Resultate, die offenbar darthun, daß das Blei, welches sonst in Eßig auflöslich ist, in Verbindung mit Zinn gar nicht aufgelöst werde, wird man jetzt sagen, daß sie der Theorie nach, schon voraus zu sehen gewesen wären; und in der That ist es unbezweifelt, daß das Zinn weit leichter oxydirbar und weit auflöslicher ist, als das Blei, so wie es bekannt ist, daß das Blei aus seiner Auflösung durch Zinn gefällt wird“ (a. a. o. S. 166.). Höchst auffallend ist, aber

diese Aeußerung deshalb, weil, wenn wir auch die leichtere Oxydirbarkeit des Zinns im Verhältniß zum Blei dahin gestellt sein lassen, (indem wir in der That einen so ganz verschiedenen Begriff mit dieser Eigenschaft verbinden, daß bei vielen Metallen ein ganz entgegengesetztes Resultat sich ergibt, je nachdem man ihre Oxydabilität nach dem einen oder nach dem andern Verhalten vergleicht), wir doch auf keinen Fall die hier als bekannt vorausgesetzte Angabe, daß das Blei aus seiner Auflösung durch Zinn gefällt wird ohne alle Prüfung als richtig annehmen können, besonders da wir in Gren's Handbuch der Chemie, herausgegeben von Klaproth, gerade das Gegentheil angegeben finden; denn nach Th. 13. §. 3256 „ist das Blei den Säuren näher verwandt als das Zinn, und schlägt das letztere aus der Auflösung in Königswasser und Essig nieder.“ Ich übergehe die Resultate, welche ich aus den eigenen Untersuchungen über diesen streitigen Gegenstand erhalten habe, weil es mich zu sehr von dem vorliegenden Gegenstand entfernen würde; und begnüge mich zu bemerken, daß von den eben angeführten entgegengesetzten Behauptungen weder die eine noch die andere ganz richtig oder ganz ungegründet ist, indem nach verschiedenen Umständen in dem einen Fall die Bleiauflösung durch das Zinn und in einem andern umgekehrt die Zinnauflösung durch das Blei reducirt wird, daß aber doch die Gren'sche Angabe als die Regel gelten kann, wofür auch die Stellung spricht, welche diese beiden Metalle in der elektrischen Reihe einnehmen.

§. 196. Wenn ich dieses eigenthümliche Verhalten des legirten Zinns für jetzt ohne alle Erklärung lasse, so führe ich dennoch das eine an, daß sie weder als Wirkung der nähern Verwandtschaft der Metalle (so wie man bisher sie zu denken pflegte) betrachtet werden kann, noch auch als galvanische Action, womit man in unsern Tagen so sehr bereit ist alle auffallenden Erscheinungen zu erklären. *)

*) Daß aber durch Prousts Annahme, selbst wenn sie in allen Fällen vollkommen gegründet wäre, das Verhalten des Zinns zum Elsig dennoch keinesweges erklärt sei, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, wie sich andere Metallgemische zu den auflösenden Säuren verhalten z. B. kupferhaltiges Silber zu der Salpetersäure.

§. 197. Das bei gerichtlicher Untersuchung nach Bleivergiftungen unerläßlich darzustellende regulinische Blei läßt sich sehr leicht, sowohl auf gewöhnlich chemischem Wege z. B. durch Zink, als durch eine galvanisch einfache Kette reduciren. Das Blei besitzt nämlich die Eigenschaft, sich in äußerst feinen Dendriten an das reducirende Metall anzulegen, so daß eine halbe Drachme von der Auflösung des Bleizuckers No. 3. (in welcher demnach $\frac{1}{33}$ Gran Bleizucker enthalten war) ein Zinkblättchen mit einem $1\frac{1}{2}$ Zoll hohen Bleibaum dessen einzelne Dendriten mehr als 2 Linien lang waren, zu überziehen im Stande war. Während inzwischen in diesem Falle sich in wenigen Stunden alles Blei am Zink niedergeschlagen hatte, dauerte es mehr als 14 Tage, ehe an dem Golddrath der einfachen Kette dieselbe Quantität Bleiauflösung reducirt war. Diesem ungeachtet wäre es dennoch aus zwei Gründen rathsam, zugleich mit der Reduction durch Zink die durch die einfache Kette vorzunehmen. Erstens, um wenigstens dem Richter das reducirte Blei auch mit Metallglanz zu zeigen, welcher den Dendriten, die sich aus einer verdünnten Bleiauflösung an den Zink anlegen, jederzeit fehlt, während er an dem Blei, welches den Golddrath überzieht, deutlich zu erkennen ist. Zweitens, damit man durch das Eintauchen des mit Blei belegtem

Goldraths in Salpetersäure von neuem eine Bleiauf-
lösung bewirkte, die man durch Anwendung eines oder
des andern Reagens als solche prüfen könne.

A N H A N G.

Einige Bemerkungen über die übrigen Metallgifte.

§. 198. Was die Untersuchung der übrigen Metallgifte betrifft, so werde ich des grossen Umfangs wegen welchen dieses Hauptstück ohnehin schon einnimmt, mich auf wenige Bemerkungen beschränken.

§. 199. Für die Silberauflösung können wir ausser der sehr empfindlich wirkenden Salzsäure auch noch das chromsaure Natrum mit welchem selbst die Silberauflösung No. 5. einen rothen Niederschlag bildet, so wie das krySTALLisirte arseniksaure Kali empfehlen, durch welches dieselbe Silberauflösung No. 5. einen ähnlichen rothen Niederschlag bewirkt.

§. 200. Die Reduction dieses Metalls geht ebenfalls sehr leicht von Statten, und nur die obigen beim Blei angegebenen Gründe möchten auch hier der Reduction durch die galvanische Kette vor der unmittelbaren durch ein anderes Metall (Zink oder Kupfer) den Vorzug einräumen.

§. 201. Auch von diesem Metall möchte noch $\frac{1}{16}$ und selbst $\frac{1}{32}$ Gr. leicht darzustellen sein.

§. 202. Für das Kupfer besitzen wir zwei Reagentien: Ammoniak und blausaures Eisen-Kali: ersteres wirkt noch deutlich auf eine Kupferauflösung No. 4, letzteres auf eine No. 5, und selbst noch auf eine, worinn nur $\frac{1}{200000}$ regulinisches Kupfer enthalten ist. Die Wirkung beider Reagentien ist auch ganz ausgezeichnet, indem das erstere nur mit dem Nickel und das zweite nur mit dem Uran eine ähnliche Erscheinung hervorbringt.

§. 203. Zu diesen Reagentien könnte man leicht ein drittes in den Säuren finden, mit welchem die Kupferauflösung blaue oder grüne Niederschläge bildet: vielleicht dass sich die Kleesäure dazu eignet, auch eine geringe Quantität von aufgelöstem Kupfer anzuzeigen.

§. 204. Die Reduction dieses Metalls ist ebenfalls auf beiden Wegen leicht zu bewirken. Zu derjenigen, welche auf gewöhnlich chemische Art bewirkt wird, würde ich jedoch nicht, wie es allgemein geschieht, das Eisen, sondern das Blei empfehlen, weil durch das Eisen das dargestellte Kupfer selten rein (ohne Eisenoxyd) erhalten wird, durch das Blei aber selbst dann, wenn das Kupfer in Schwefelsäure aufgelöst ist. Uebrigens kann auch von diesem Metall eine ebenso kleine Quantität wie vom Blei reducirt werden, aber nur in höchst seltenen Fällen in irgend einer krySTALLINISCHEN Gestalt,

§. 205. Was endlich das Quecksilber betrifft, so müssen wir es ganz mit Stillschweigen übergehen, weil dieses Metall beinahe in jedem Präparat andere Eigenschaften, besonders aber ein verschiedenes Verhalten zu denjenigen Substanzen zeigt, welche als Reagentien für dasselbe bekannt sind.

§. 206. Das chromsaure Natrum, welches in allen Quecksilberauflösungen einen gleichen orangefarbenen Niederschlag bildet, wirkt jedoch nicht sehr empfindlich, indem es die Verdünnung des Quecksilbersalzes kaum bis zu No. 4. gestattet.

§. 207. In medicinisch gerichtlicher Hinsicht verdient übrigens dieses Metall um so mehr eine sorgfältige Bearbeitung, als die verschiedenen Präparate nicht in einerlei Grade giftig, und zum Theil sogar unschädlich sind; daher es zum Behufe der Beurtheilung einer geschehenen Vergiftung nicht damit abgethan ist, wenn das Quecksilber-Präparat, wie es sich in dem Inhalte des Magens befindet, erkannt wird, sondern so viel als möglich zugleich ausgemittelt werden müßte, ob es in derselben Beschaffenheit zur Vergiftung gedient, oder jene Gestalt erst im Magen angenommen habe. Denn wie leicht kann nicht salpetersaures Quecksilber, und selbst Sublimat, womit die Vergiftung geschehen ist, nach dem Tode als Calomel im Magen vorgefunden werden; und unter andern Umständen könnten auch umgekehrt unschädliche Quecksilber-Präparate in schädlichere verwandelt worden sein.



Fischer, Nathaniel Wolfgang

Versuche zur Berichtigung und Erweiterung der Chemie

Bd.: 1

Breslau (1816)

Chem. 97 m-1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072559-8